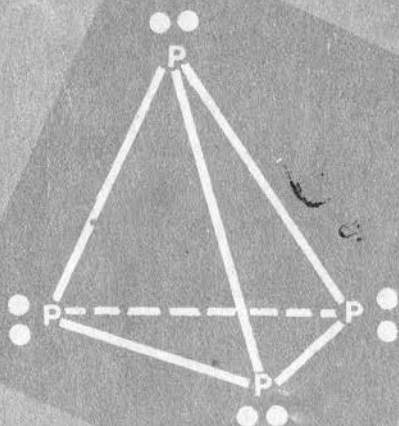


Agneta Bâtcă



Chimie anorganică modernă în întrebări și răspunsuri

Editura științifică și enciclopedică

PREFAȚĂ

„Chimie anorganică modernă în întrebări și răspunsuri (structura atomului și legătura chimică)” este o lucrare aflată la granița dintre manuale și cărțile de aplicații, care pune la dispoziția celor ce doresc să-și însușească această știință o metodă de studiu activ, dinamic, servind în același timp la completarea și aprofundarea cunoștințelor teoretice însușite pe bază de manuale și cursuri.

Exercițiile de chimie, inclusiv întrebările, solicită atât folosirea calculului numeric, cât mai ales legarea acestuia de aspectul fenomenologic al problemelor tratate, interpretarea fenomenului fizic și chimic, bazată pe cunoașterea temeinică a noțiunilor fundamentale. Rezolvând aceste probleme, cititorul urmărește, atent, amănunțit, fenomenele, le analizează, însușindu-și în acest proces o exprimare corectă, formându-și sau consolidându-și, prin aceasta, o gândire și o opinie științifică în domeniul chimiei anorganice.

Lucrarea cuprinde două părți. Prima parte conține enunțurile și a doua, răspunsurile.

Enunțurile, în general, cuprind mai multe exemple pentru ilustrarea unei probleme abordate. Cititorul poate să le rezolve pe toate, sau numai pînă cînd problema tratată a fost în suficientă măsură clarificată. Totodată i se recomandă să formuleze singur alte variante și să-și verifice cunoștințele extinzînd problema tratată pe un număr cît mai mare de cazuri similare.

Acolo unde apar noțiuni noi se dau scurte explicații, care, de obicei, preced formularea enunțului propriu-zis. Acestea sînt texte pe care le-am considerat utile pentru ca elaborarea răspunsului să vizeze, în primul rînd, aprofundarea aspectului fenomenologic.

În răspunsuri se indică doar o singură cale de rezolvare a problemelor puse în enunț, cititorul fiind îndemnat să găsească și alte metode de calcul.

Relațiile de calcul folosite în text sînt tabelate pentru a mări accesibilitatea acestora. Se recomandă însă să se încerce formularea răspunsurilor fără a face apel la indicațiile din carte, iar în cazul calculelor să se demonstreze relațiile matematice propuse spre utilizare.

Materialul este organizat în două capitole, primul tratînd structura atomului, unele proprietăți ale elementelor, precum și variația lor în sistemul periodic, iar cel de al doilea, legătura chimică, stereochimia moleculelor simple și unele proprietăți ale substanțelor, expunerea făcîndu-se într-o succesiune care asigură asimilarea treptată a cunoștințelor.

Lucrarea se adresează studenților facultăților cu profil chimic și înrudit cu acesta, cît și celor ce au în preocuparea lor asimilarea aspectelor fundamentale ale chimiei anorganice; ea poate fi consultată de către elevii liceelor de specialitate și candidații la concursul de admitere în învățămîntul superior cu profil chimic.

În dorința ca prezenta lucrare să constituie un mijloc util pentru însușirea bazelor chimiei anorganice (structura atomului și legătura chimică), ne adresăm cititorilor cu rugămintea de a aduce observații critice și sugestii pentru îmbunătățirea acesteia.

Autorul

SIMBOLURI, NOTAȚII ȘI PRESCURTĂRI

A — masă atomică, sau număr atomic de masă
 — constantă și atom oarecare
 A_{1g} — O.M. de simetrie singulară, centrosimetric
 a — atom (nucleu) oarecare; constantă de ecranare (Moseley)
 a_0 — raza primei orbite Bohr ($n = 1$)
 α — unghi de valență
 — unghi de precesie
 — polarizabilitate
 — coeficient de disociere
 — nucleu de heliu (He^{2+})
 $\bar{\alpha}$ — polarizabilitatea medie a moleculelor
 B — constantă și atom oarecare
 $B.V.$ — bandă de valență (în rețea metalică)
 b — atom (nucleu) oarecare
 bi — prefix pentru doi
 C — energia cuplării de spin
 — Coulomb
 — constantă
 $^{\circ}\text{C}$ — grad Celsius
 $C.L.O.A.$ — combinare liniară a orbitalelor atomice
 c — viteza luminii
 — coeficient numeric, constantă
 D — deuteriu
 D — simbol spectroscopic, simbol de microstare ($L = 2$)
 d — dalton — unitate de masă atomică (u.m.a.)
 d — orbital atomic cu patru lobi ($l = 2$)
 — simbol spectroscopic pentru sub-nivelele cu $l = 2$, corespunzător liniilor din seria difuză

— diametru
 — diferențială, derivată
 di — prefix pentru doi atomi
 d_Y — O.A. dublu degenerați ($d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$)
 d_g — O.A. triplu degenerați (d_{xy}, d_{yz}, d_{zx})
 Δ — diferență oarecare
 ΔW — diferență de energie totală
 ΔE — diferență de energie
 ΔG — variație de entalpie liberă
 ΔH — variație de entalpie
 Δ_O — parametru de scindare în cimp octaedric
 Δ_T — parametru de scindare în cimp tetraedric
 Δ_P — parametru de scindare în cimp pătratic (plan)
 δ — legătură covalentă realizată cu 4 lobi
 — sarcină electrică parțială
 δ^+ — sarcină parțială prin dezecranare
 δ^- — sarcină parțială prin supraecranare
 ∂ — simbol pentru derivată parțială
 E — simbolul unui element în general
 — pereche de electroni neparticipanți
 E_0 — energie de extracție prin efect fotoelectric
 E_c — energie cinetică
 $E.D.$ — electron distinctiv
 E_g — O.M.L. dublu degenerați centrosimetrici
 E_i — energie (potențial) de ionizare
 E_p — energie potențială
 $E.S.C.C.$ — energie de stabilizare în cimp cristalin
 e — baza logaritmulor naturali (Neperieni, $e \approx 2,3$)

e — electron
 — sarcina electronului sau a protonului
 e^- — sarcina electronului
 e^+ — sarcina protonului
 e_g — O.A. dublu degenerați, centrosimetrici
 eV — electron-volt
 ϵ — energia cuantei de lumină (fotonului), $\epsilon = h\nu$
 F — forță
 — simbol de microstare, simbol spectroscopic ($L = 3$)
 f — orbital atomic cu 8 lobi (cubic) sau 6 lobi (hexagonal)
 — simbol spectroscopic pentru sub-nivelele cu $l = 2$, corespunzător liniilor din seria fundamentală
 φ — legătură covalentă realizată cu 6 lobi — unghi azimutal
 G — simbol de microstare, simbol spectroscopic ($L = 4$)
 $G.i.$ — gaz inert
 g — ca indice, centrosimetric (gerade = par)
 — orbital atomic cu 12 lobi
 — simbol spectroscopic pentru sub-nivelele cu $l = 4$
 g — gram
 H — intensitatea cimpului magnetic
 — simbol de microstare, simbol spectroscopic, $L = 5$
 h — constanta lui Planck
 — simbol spectroscopic pentru sub-nivelele cu $l = 5$
 — oră
 $\hbar$ — $h/2\pi$
 hexa — prefix pentru șase
 hepta — prefix pentru șapte
 I — intensitate de radiație
 — intensitate de curent electric
 — moment de inerție a moleculei
 IR — infraroșu (domeniu spectral)
 i — intensitatea curentului în solenoid
 — procentul de caracter ionic al unei legături covalente
 J — număr cuantic intern total al atomului
 j — număr cuantic intern al electronului
 K — notație spectroscopică pentru primul nivel în atom ($n = 1$)
 — simbol de microstare, simbol spectroscopic $L = 7$.

— grad Kelvin (în scara temperaturilor absolute)
 — constantă de echilibru
 k — kilo (10^3)
 k — constanta lui Boltzmann
 L — simbol de microstare, simbol spectroscopic pentru $L = 8$
 — număr cuantic orbital total al atomului
 — notație spectroscopică pentru al doilea nivel în atom
 l — număr cuantic orbital sau secundar
 $\ln$ — logaritm natural (neperian)
 $\log$ — logaritm zecimal
 λ — lungime de undă
 — număr cuantic secundar al O.M.
 M — masă moleculară
 — număr cuantic magnetic total al atomului
 — notație spectroscopică pentru nivelul $n = 3$
 $\vec{M}_L$ — moment cinetic orbital total al atomului
 $\vec{M}_S$ — moment cinetic de spin total al atomului
 $\vec{M}_J$ — moment cinetic intern total al atomului
 $M.L.V.$ — metoda legăturilor de valență
 $M.O.M.$ — metoda orbitalilor moleculari
 m — masă oarecare și masa electronului
 — număr cuantic magnetic al electronului
 — mili (10^{-3})
 m_e — masa electronului
 m_l — număr cuantic magnetic orbital
 m_s — număr cuantic magnetic de spin
 $\min$ — minut
 μ — masă redusă (masă ponderată)
 — moment electric, de dipol
 — moment magnetic al electronului
 — moment de inerție
 μ_0 sau μ_B — magneton Bohr-Procopiu — cuanta elementară de magnetism atomic
 N — notație spectroscopică pentru nivelul $n = 4$
 — numărul lui Avogadro
 $N.C.$ — număr de coordinație
 $N.O.$ — număr de oxidare
 n — număr cuantic principal
 — număr cuantic total

n — nano
 $n.c.$ — număr cuantic (numere cuantice)
 n_{ef} — număr cuantic efectiv
 n_r — număr cuantic radial
 n_φ — număr cuantic azimutal
 ν — frecvență (c/λ)
 $\tilde{\nu}$ — număr de undă (λ^{-1})
 O — notație (spectroscopică) pentru nivelul $n = 5$
 — originea axelor de coordonate
 — simbol pentru octaedru
 $O.A.$ — orbital(i) atomic(i)
 $O.H.$ — orbital(i) hibridizat(ți)
 $O.L.$ — ordinul de legătură, multiplicitatea unei legături dintre doi atomi
 $O.M.$ — orbital(i) molecular(i)
 $O.M.A.$ — orbital(i) molecular(i) de anti-legătură sau antilant(ți)
 $O.M.A.B.$ — orbital(i) molecular(i) de antilegătură bicentric(i); σ_b^* și π_b^*
 $O.M.A.Tr.$ — O.M.A. tricentric(i); σ_{tr}^* și π_{tr}^*
 $O.M.A.Tetr.$ — O.M.A. tetracentric; π_{tetr}
 $O.M.A.Pent.$ — O.M.A. pentacentric; π_{pent}
 $O.M.L.$ — orbital(i) molecular(i) de legătură sau liant(ți)
 $O.M.L.B.$ — orbital(i) molecular(i) de legătură bicentric(i); σ_b și π_b
 $O.M.L.Tr.$ — O.M.L. tricentric; σ_{tr} și π_{tr}
 $O.M.L.Tetr.$ — O.M.L. tetracentric; π_{tetr}
 $O.M.L.Pent.$ — O.M.L. pentacentric; π_{pent}
 $O.M.N.$ — orbitali moleculari de nelegătură; π_{ne}
 $O.M.N.M.$ — orbitali moleculari de nelegătură monocentrici; π_{ne}
 $O.M.N.Tr.$ — O.M.N. tricentrici; π_{netr}
 $O.M.N.Tetr.$ — O.M.N. tetracentrici etc.; π_{netr}
 $octa$ — prefix pentru opt
 P — notație (spectroscopică) pentru nivelul $n = 6$
 — probabilitate
 $P.N.$ — plan nodal
 $P.N.E.$ — plan nodal exterior
 p — orbital atomic cu doi lobi ($l = 1$)
 — simbol spectroscopic pentru sub-nivelele cu $l = 1$, corespunzător liniilor din seria principală.
 — impuls oarecare și impulsul electronului
 — proton
 — presiune oarecare

pH — cologaritmul concentrației ionilor de hidrogen
 penta — prefix pentru cinci
 Π — simbol spectroscopic de microstare a moleculei ($\lambda = 1$)
 π — legătură covalentă prin doi lobi — 3,14
 — O.M.L. cu doi lobi
 π^* — O.M.A. cu doi lobi
 Ψ — funcție de undă, notație unică, inclusiv pentru ψ
 Ψ — funcție de undă orbitală, orbital
 Ψ^* — funcție de undă conjugată
 Q — notație (spectroscopică) pentru nivelul $n = 7$
 — cantitate de căldură
 R — constanta lui Rydberg
 — constanta generală a gazelor (Regnault)
 r — rază oarecare,
 — distanța proton-electron
 — distanța internucleară
 — rază atomică
 — rază nucleară
 r_0 — raza primei orbite Bohr
 — distanță internucleară de echilibru
 r_n — distanța dintre nucleu și electronul aflat pe nivelul n
 r_- — raza anionului
 r_+ — raza cationului
 S — număr cuantic de spin total al atomului
 — simbol de microstare, simbol spectroscopic pentru $L = 0$
 SI — sistem de unități, internațional
 $S.L.$ — structuri limită, structuri canonice
 $S.N.$ — suprafață (sferă) nodală
 $S.N.I.$ — sferă nodală interioară
 s — număr cuantic de spin
 — simbol spectroscopic pentru sub-nivelele cu $l = 0$, corespunzătoare liniilor din seria intensă (scharf sau sharp)
 — orbital atomic sferic
 s — secundă
 Σ — simbol spectroscopic de microstare a moleculei ($\lambda = 0$)
 — sumă, însumare
 σ — coeficient (constantă) de ecranare (Slater)
 — legătură covalentă simplă, cu simetrie axială
 — O.M. de legătură cu un singur lob

σ^* — O.M. de antilegătură
 T — temperatură absolută în Kelvin (K)
 — termen spectral optic ($T_1 = R/n_1^2$ și $T_2 = R/n_2^2$)
 $T.C.C.$ — teoria electrostatică a cîmpului cristalin
 $T.C.L.$ — teoria cîmpului liganzilor
 T_X — termenul spectral de raze X
 t — timp și temperatură
 t_{2g} — O.A. triplu degenerați centrosimetrici
 t_{1u} — O.A. triplu degenerați
 τ — durată unei rotații complete a electronului în atom, perioada
 θ — unghi polar și unghi solid
 U — potențial de accelerație în tubul catodic
 $U.V.$ — unghi de valență
 u — ca indice, anticentrosimetric (de la ungerade — impar)
 u , sau u.a.m. — unitate atomică de masă
 uv — ultraviolet (domeniu spectral)
 V — volumul unui atom de hidrogen sau hidrogenoid
 $V.M.$ — valență metalică
 v — viteză liniară oarecare și viteză electronului în atom
 — volum oarecare
 v_n — viteză liniară a electronului pe nivelul n
 W — energie totală
 X — radiație Röntgen
 — coeficient în relația pentru energia interacțiunii de dispersie
 $\bar{X}$ — coeficient de electronegativitate
 x — axa absciselor
 y — axa ordonatelor
 Z — număr atomic și număr de ordine
 — numărul protonilor în nucleu și sarcina nucleară totală
 Z_{ef} — sarcina nucleară efectivă
 z — axa înălțimilor
 — sarcina ionului
 z_+ — sarcina cationului
 z_- — sarcina anionului
 $\rightarrow$ — între simboluri chimice, covalență coordinativă
 $\uparrow$ — sens pentru spinul electronic
 $\uparrow$ — orbital cu un electron neîmperecheat
 $\downarrow\uparrow$ — orbital cu electroni cuplați
 — orbital liber (fără electroni)
 $[G.i.]$ — simbol pentru miezul atomic

$\leftrightarrow$ — tranziții electronice în ambele sensuri
 — simbol pentru starea intermediară de rezonanță între structurile limită
 $:$ sau $|$ — în jurul simbolului chimic, o pereche de electroni neparticipanți (E)
 $\cap$ — legătură de trei centre (punte)
 $\rightarrow$ — legătură dativă (legătură π coordinativă de retro-donare)

Observație: Semnele sau prescurtările notate cu indici în text se referă la cazul concret luat în discuție.

CONSTANTE FUNDAMENTALE

c — viteza luminii în vid = $2,997925 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$
 d , u sau u.a.m. — unitatea atomică de masă, 1 Dalton = $1,66043 \times 10^{-27} \text{ kg}$
 e — sarcina electronului = $1,60210 \times 10^{-19} \text{ C}$;
 h — constanta lui Planck, cuanta elementară de acțiune = $6,62559 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$
 k — constanta lui Boltzmann (R/N) = $1,3805 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$;
 $8,617357 \times 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{grad}^{-1}$
 m , m_e — masa de repaus a electronului = $9,10984 \times 10^{-31} \text{ kg}$
 m_p — masa de repaus a protonului = $1,67252 \times 10^{-27} \text{ kg}$
 m_n — masa de repaus a neutronului = $1,67482 \times 10^{-27} \text{ kg}$
 m_p/m_e — raportul dintre masa protonului și masa electronului = 1835,9
 μ_0 sau μ_B — magnetonul Bohr-Procopiu = $9,2731 \times 10^{-24} \text{ A} \cdot \text{m}^2$
 N — numărul lui Avogadro = $6,02252 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
 0 K — zero grade în scara absolută = $-273,16^\circ \text{C}$
 r_0 , a_0 — raza primei orbite Bohr în atomul de H = $0,52917 \times 10^{-10} \text{ m}$
 R — constanta generală a gazelor, a lui Reighnault = $8,3143 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$;
 $0,082057 \text{ l} \cdot \text{atm} \cdot \text{grad}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
 V_0 — volum molar în condiții normale = $2,241436 \times 10^{-2} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
 ϵ_0 — permitivitatea vidului = $8,85417 \times 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$
 π — 3,1415926

UNITĂȚILE DE MĂSURĂ ÎN SI

Mărime fizică Unitatea SI Simbolul

I. Mărimi fundamentale

— lungimea metru m
 — masa kilogram kg
 — timpul secundă s
 — intensitatea curentului electric amper A
 — temperatura kelvin K
 — intensitatea luminoasă candelă cd
 — cantitatea de substanță mol mol

II. Mărimi derivate

— forță newton $N = \text{kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-2}$
 — lucru mecanic, energie, cantitatea de căldură joule $J = N \cdot m$
 — sarcina electrică coulomb $C = A \cdot s$
 — potențialul electric volt $V = W \cdot A^{-1}$
 — frecvența hertz $\text{Hz} = \text{s}^{-1}$

MULTIPLII ȘI SUBMULTIPLII UNITĂȚILOR FUNDAMENTALE

Multiplicatorii unităților de referință Prefixul Simbolul

10^{-18} atto a
 10^{-15} femto f
 10^{-12} pico p
 10^{-9} nano n

10^{-6} micro μ
 10^{-3} mili m
 10^{-2} centi c
 10^{-1} deci d
 10 deca da
 10^2 hecto h
 10^3 kilo k
 10^6 mega M
 10^9 giga G
 10^{12} tera T

TRANSFORMĂRI DE UNITĂȚI PENTRU MĂRIMI UZUALE

Energie

$1 \text{ eV} = 1,6021 \times 10^{-12} \text{ erg} = 1,6021 \times 10^{-19} \text{ J} = 0,3826 \cdot 10^{-19} \text{ cal}$;
 $1 \text{ erg} = 6,2422 \times 10^{11} \text{ eV} = 1,0000 \times 10^{-7} \text{ J} = 2,3884 \times 10^{-8} \text{ cal}$;
 $1 \text{ J} = 6,2422 \times 10^{18} \text{ eV} = 1,0000 \times 10^7 \text{ erg} = 2,3884 \times 10^{-1} \text{ cal}$;
 $1 \text{ cal} = 2,6135 \times 10^{19} \text{ eV} = 4,1869 \times 10^7 \text{ erg} = 4,1869 \text{ J}$;
 $Rch = 13,6 \text{ eV} = 21,782 \times 10^{-19} \text{ J} = 21,782 \times 10^{-12} \text{ erg}$;
 $hc = 1,986 \times 10^{-25} \text{ J} \cdot \text{m}$
 $1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 1/4,1869 = 0,23827 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$
 $1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} = 4,1869 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Electricitate și magnetism

$1 \text{ V} = 1 \text{ J/C}$;
 $1 \text{ C} = 1 \text{ A} \cdot \text{s}$
 $1 \text{ erg/G} \cdot \text{s} = 10^{-3} \text{ A} \cdot \text{m}^2$
 $1 \text{ D} = 3,33564 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$
 $\mu_0, \mu_B = 0,92731 \times 10^{-20} \text{ erg/G} \cdot \text{s}$

A. Introducere: modele atomice clasice, preondulatorii
(Rutherford, Bohr, Sommerfeld, modelul vectorial)

1-1. V-ați întrebat vreodată: a) ce este atomul? b) din ce sînt constituiți atomii? c) dacă pentru cunoașterea chimiei moderne este necesară studierea structurii atomilor? Formulați cîte un răspuns la fiecare întrebare și verificați-l cu cel dat în carte, la „Răspunsuri“.

1-2. Se știe că structura atomilor se reprezintă cu ajutorul modelelor atomice. a) Ce numim model atomic? b) Descrieți primul model atomic, care și astăzi stă la baza reprezentărilor noastre despre atomi. Care experiență a servit la elaborarea acestui model și ce mărimi caracteristice atomilor s-au putut determina? Ce concluzii s-au desprins cu privire la densitatea particulelor în atomi? c) Se știe că acest model contravine legilor electrodinamicii clasice. În ce constă contradicția? d) Modelul descris la punctul b a fost reconsiderat de către Niels Bohr (1913). În ce mod elimină modelul cuantic al atomului, dat de Bohr, deficiențele modelului discutat la punctul b? e) Care sînt deosebirile esențiale dintre mișcarea unui electron liber și al unui electron legat în atom? Cum se reflectă în relațiile fundamentale, date de către Bohr, aceste deosebiri? f) În cadrul modelului său, Bohr a dedus o serie de relații pentru calcularea mărimilor ce caracterizează mișcarea electronului în atomul de hidrogen și starea energetică a acestuia. Încercați să deduceți aceste relații, în baza relațiilor fundamentale de la punctul e și verificați-le cu datele tabelului 24*, paragraful I. g) Considerînd atomul de hidrogen și nucleul său ca fiind sfere concentrice și știind că raza protonului (r_p) este de 10^{-15} m, calculați de cîte ori este mai mare atomul de hidrogen aflat în stare fundamentală, adică de minimă energie, sau neexcitată (r_0), față de nucleul său. Presupunînd apoi că am putea

* Toate relațiile de calcul sînt cuprinse în tabelul nr. 24.

mări atomul de hidrogen astfel încât nucleul său, protonul, cu raza (r_p) de circa 10^{-15} m ar avea dimensiunea unei bile cu raza (R_p) de 2 cm, calculați la ce distanță de nucleu s-ar găsi electronul său? La ce concluzie se ajunge cu privire la densitatea particulelor în atom?

1-3. Prin ionizarea unor atomi, astfel încât să rămână un singur electron în jurul nucleului, aceștia dobîndesc o configurație asemănătoare hidrogenului. Astfel de ioni monoelectronici se numesc ioni hidrogenoizi. Exprimați în raze Bohr (r_0) razele ionilor hidrogenoizi: He^+ , Li^{2+} , Be^{3+} , B^{4+} , C^{5+} , N^{6+} , O^{7+} , Ca^{19+} , I^{52+} și U^{91+} considerîndu-i în stare fundamentală. Care dintre ioni are raza cea mai mică? Raza orbitei „Bohr” notată a_0 sau r_0 , luată aici ca unitate pentru distanța dintre nucleu și electroni, reprezintă raza primei orbite permise în atomul de hidrogen, $r_0 = a_0 = 0,529 \times 10^{-10}$ m și este o mărime folosită deseori ca unitate de lungime în fizica atomică.

1-4. Volumul unui atom de hidrogen (considerat ca o sferă cu contururi definite) descrește de la $V_i = 2,892 \times 10^{-26}$ m³ la $V_f = 3,966 \times 10^{-29}$ m³. Pe care nivel a fost inițial electronul? A ajuns în final electronul pe nivelul fundamental? Reprezentați la scară mărită, într-un sistem de axe de coordonate $OxOyOz$, atomul de hidrogen în cele două stări de energie.

1-5. Presupunînd că în timpul excitării unui atom de hidrogen, raza acestuia crește treptat de la $0,529 \times 10^{-10}$ la $2,11 \times 10^{-10}$, la $8,46 \times 10^{-10}$ și la $25,92 \times 10^{-10}$ m, determinați pe care nivele nu a staționat electronul și pe care nivel ajunge în final electronul?

1-6. Presupunînd că, într-un tub de descărcări electrice, în cursul excitării unui atom de hidrogen, electronul parcurge succesiv toate nivelele de energie de la cel fundamental pînă la nivelul $n = 10$, aplicînd relațiile deduse din teoria lui Bohr (tabelul 24), calculați valorile pentru: a) razele atomului (r_n), raportul razelor, precum și diferențele dintre două valori consecutive ale razelor; b) volumele atomului (V_n), dacă acesta se asimilează cu o sferă de rază r_n , precum și raportul dintre volumul inițial (în starea fundamentală) și cel final ($n = 10$); c) vitezele lineare ale electronului (v_n) și raportul dintre viteza inițială și cea finală; d) impulsul electronului (p_n) pe diferite nivele și raportul dintre impulsul inițial și cel final, precum și raportul dintre viteză și impuls în starea fundamentală și în stările excitate; e) momentele cinetice orbitale ale electronului ($p = p_\varphi$) și raportul dintre valoarea inițială și cea finală a acestuia; f) timpul necesar unei rotații în jurul nucleului (perioada τ_n) și raportul dintre durata unei rotații în starea inițială și cea finală; g) frecvențele electronului (ν_n) și raportul dintre frecvențe în starea inițială și cea finală; h) energia cinetică a electronului (E_c) și raportul dintre energia cinetică în stare fundamentală și cea excitată ($n = 10$); i) energia potențială a electronului (E_p) și raportul dintre energia poten-

țială în starea inițială și cea finală, precum și raportul E_c/E_p ; j) energia totală a electronului (W), raportul energiilor; raportul dintre energiile inițială (W_0) și finală (W_{10}); diferențele dintre energiile a două stări succesive care diferă prin $n_x - n_{(x-1)} = 1$. Discutați fiecare punct al problemei. Exercițiul se poate rezolva și parțial. Se poate extinde calculul pentru oricare dintre ioni hidrogenoizi, aplicînd relațiile corespunzătoare în care se ține seamă de Z .

1-7. Într-un tub de descărcări electrice umplut cu hidrogen la presiune joasă, unul dintre atomi are raza de $2,12 \times 10^{-10}$ m. În urma ciocnirii cu un electron, viteza electronului propriu descrește cu o cantitate egală cu 30% din v_0 . a) Între ce nivele a efectuat tranziția electronul la ciocnire? b) Cu cît a scăzut energia sa cinetică? c) Se modifică energia potențială a electronului?

1-8. Energia electronului într-un atom de hidrogen aflat în starea staționară $n = 2$ este egală cu energia electronului unui ion hidrogenoid în starea staționară $n = 4$. Denumiți ionul și determinați dacă raza acestuia este egală sau nu cu cea a hidrogenului în starea staționară dată.

1-9. Energia cinetică a electronului într-un ion hidrogenoid excitat este de 8,70 eV, cînd electronul său se află pe un nivel oarecare n . Prin revenire la starea fundamentală, creșterea energiei cinetice (E_c) este de 16 ori mai mare decît creșterea corespunzătoare a energiei cinetice a electronului în atomul de hidrogen, pentru aceeași tranziție. a) Care este ionul hidrogenoid? b) Pe care nivel a fost inițial electronul?

1-10. Energia totală a electronului în atom (W) poartă semnul minus. Ce semnifică acest semn?

1-11. Calculați și răspundeți. a) Într-o anumită stare staționară a atomului de hidrogen, energia electronului său este de 1,51 eV. La ce distanță de nucleu se află electronul? b) Cît de mare este raza ionului hidrogenoid Li^{2+} , cînd energia electronului său, în starea staționară, este de 13,6 eV? Comparați cu raza atomului corespunzătoare acestei stări pentru atomul de hidrogen. c) Un atom de hidrogen aflat în starea de excitare ($n = 2$) absoarbe lumină cu $\tilde{\nu} = 25\,188 \text{ cm}^{-1}$. Ce valoare are raza atomului și energia potențială a electronului său după absorbția luminii? d) Pentru care tranziție a electronului din atomul de hidrogen se cheltuiește mai multă energie: pentru tranziția de pe nivelul $n = 2$, pe $n = 3$ sau de pe nivelul $n = 5$ pe $n = 6$? Dați explicații.

1-12. În electrodinamica clasică, frecvența undei emise de un corp este egală cu frecvența de vibrație a emițătorului. Folosind datele exercițiului 1-6, verificați dacă la nivelul atomului această lege a electrodinamicii clasice este sau nu respectată.

1-13. Presupunând că un mol de hidrogen absoarbe energie astfel încât toți atomii trec din starea fundamentală ($n = 1$) în starea $n = 5$, calculați cantitatea de energie (în $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) care s-ar absorbi.

1-14. Calculați și răspundeți: a) Ce cantitate de energie trebuie să primească atomul de hidrogen aflat în starea fundamentală pentru ca electronul său să treacă în starea cu $E_p = 0$? Cum se numește această energie? b) Ce se întâmplă cu electronul unui atom de hidrogen care aflat în stare fundamentală absoarbe energia de $13,6 \text{ eV}$? c) Care este energia necesară ionizării unui atom de hidrogen excitat în prealabil până la nivelul $n = 3$? d) Care specie atomică se ionizează mai greu, ionul hidrogenoid He^+ sau atomul de hidrogen? în ce raport stau valorile celor două energii de ionizare $E_i(\text{H})$ și $E_i(\text{He}^+)$? e) Care ion hidrogenoid se ionizează mai ușor: un ion Be^{3+} cu electronul situat pe $n = 4$ sau un ion He^+ cu electronul pe $n = 2$? f) De câte ori este mai mare energia necesară despărțirii de nucleul său a ultimului electron rămas în configurația ionului hidrogenoid U^{91+} , față de energia care se cheltuiește la despărțirea electronului de proton în atomul de hidrogen? g) De câte ori raza ionului U^{91+} este mai mică decât raza H în stare neexcitată? Ce valoare are raza acestui ion?

1-15. Presupunând că trebuie să se ionizeze 50 l hidrogen măsurat în condiții normale, ce energie minimă (în kJ și eV) se consumă?

1-16. Poate un atom de hidrogen să absoarbă o cantitate de energie mai mare decât energia sa de ionizare? Discutați.

1-17. Cu ce viteză este expulzat electronul din atomul de hidrogen când acesta, aflat în stare fundamentală, absoarbe o cantitate de energie egală cu $15,2 \text{ eV}$?

1-18. Energia cinetică a unui electron, care se mișcă liber în afara atomului, este de $32,56 \times 10^{-19} \text{ J}$. a) Ce lungime de undă are și din ce domeniu al spectrului este lumina emisă când acest electron, ajungând sub influența protonului, revine pe nivelul $n = 2$ în atomul de hidrogen? b) idem, dacă el ajungând sub influența nucleului de B^{4+} revine pe nivelul $n = 2$.

1-19. Care experiență a servit drept dovadă pentru verificarea teoriei lui Bohr? Discutați.

1-20. Ce deosebire există între relația lui Bohr pentru calcularea energiei atomului în stare staționară și cea pentru calcularea variației energiei între două stări staționare? Ce reflectă cea de a doua relație? Ce concluzii se desprind? Discutați importanța acestor concluzii.

1-21. Cu ajutorul modelului atomic al lui Bohr se poate explica mecanismul de emisie sau absorbție a spectrelor de linii de către atomul

de hidrogen și ionii hidrogenoizi (postulatul al doilea*). Determinați numărul de linii spectrale emise de către atomul de hidrogen când electronul său efectuează tranziții, în ordinea dată, între nivelele: a) $n=4$, $n=6$, $n=8$; b) $n=3$, $n=1$, $n=2$; c) $n=6$, $n=3$, $n=2$; d) $n=6$, $n=2$, $n=3$; e) $n=5$, $n=6$, $n=1$; f) $n=9$, $n=7$, $n=4$ și $n=2$.

1-22. Următoarele notații reprezintă tranzițiile electronilor în atomul de hidrogen când acesta absoarbe lumină monocromatică. Unele din aceste notații sînt eronate, deoarece reprezintă fenomenul invers, cel de emisie. Care sînt acestea: a) $n=1 \rightarrow n=2 \leftarrow n=4$; b) $n=5 \rightarrow n=4 \leftarrow n=2$; c) $n=6 \leftarrow n=4 \rightarrow n=5 \rightarrow n=8$; d) $n=3 \leftarrow n=4 \rightarrow n=6 \rightarrow n=2$; e) $n=1 \rightarrow n=7 \leftarrow n=8 \rightarrow n=9 \leftarrow n=3$? (Săgeata indică tranziția de la $\rightarrow$ la).

1-23. Într-un atom de hidrogen, electronul efectuează tranziții între nivelul fundamental și $n=6$. Cîte linii spectrale poate emite un astfel de atom conform teoriei lui Bohr și care sînt tranzițiile care duc la emisia liniilor spectrale?

1-24. Calculați și răspundeți: a) energia cuantei luminoase emise la tranziția electronului de la $n = 3$ la $n=2$ este egală, este mai mare sau este mai mică decât energia cuantei emise la tranziția de la $n=5$ la $n=4$, și de ce? b) energia cărei cuante de lumină este mai mare: a celei emise de către atomul de hidrogen sau de către ionul He^+ , când electronul revine de pe nivelul $n=3$ pe $n=2$?

1-25. Odată cu perfecționarea tehnicii spectroscopiei, pe lângă liniile simple din seriile spectrale prevăzute pe baza relațiilor lui Balmer-Ritz-Bohr (relația 1-12, tabelul 24), s-au pus în evidență noi linii care pînă atunci se confundau. S-au observat dubleți, tripleți sau multipleți, atît în spectrul ionilor hidrogenoizi, cît mai ales în spectrul elementelor cu mai mulți electroni. Pentru explicarea acestora, fără a renunța la principiul fundamental al cuantizării energiei atomilor, se cereau găsite posibilități de a exprima noile tranziții observate, tot ca diferență de doi termeni spectrali, conținînd numere cuantice întregi, adică introducerea de noi numere cuantice. Sommerfeld aduce corecții modelului elaborat de Bohr, pornind tot de la premise mecanice, și anume de la ideea că mișcarea electronului pe orbitele circulare, prevăzute de Bohr pentru atomul de hidrogen, reprezintă un caz particular al mișcării unei particule într-un câmp de forțe centrale (vezi exercițiul 1-2). El generalizează soluția problemei, considerînd că mișcarea electronului

* Postulatul al doilea se referă la schimbul de energie dintre atom și mediul înconjurător și precizează că atomul poate trece dintr-o stare staționară în altă stare staționară în mod discontinuu prin absorbție sau prin cedare de cuante de energie, adică de lumină monocromatică. Acest mecanism determină specificul spectrelor atomilor (și ale ionilor), caracterul lor discontinuu, adică de spectre de linii.

în atom se face și pe traiectorii eliptice. Spre deosebire de cerc, elipsa se caracterizează prin două variabile: r — raza vectorie și φ — unghiul azimutal, putându-se astfel introduce două numere cuantice care să caracterizeze mișcarea electronului pe aceste orbite: n_r — numărul cuantic radial și n_φ — numărul cuantic azimutal. Cele două numere cuantice sînt legate prin relația $n_r + n_\varphi = n$ (1-24), unde n — numărul cuantic introdus de către Bohr, numit aici număr cuantic principal.

a) Scrieți toate valorile posibile pentru n_φ și n_r cînd: $n=1$, $n=2$, $n=3$, $n=4$ și discutați. b) Știind că raportul $n_\varphi/n = b/a$, în care a — semiaxa mare a elipsei, a cărei valoare rezultă din relația (1-25) și b — semiaxa mică, a cărei valoare rezultă din relația (1-26), reprezentați la „scară” toate orbitele Sommerfeld de la punctul a. c) Determinați ce formă rezultă pentru traiectoria electronului cînd $n_\varphi = 0$? d) Determinați cîte orbite distincte sînt posibile pentru fiecare valoare a lui n ? e) Cîte tranziții ale electronului sînt posibile în atomii hidrogenoizi, între nivelul $n=4$ și $n=2$, conform teoriei lui Bohr? Cîte asemenea tranziții sînt posibile conform teoriei lui Sommerfeld și care sînt ele? Se ține seama de regula de selecție conform căreia sînt posibile numai tranzițiile pentru care $\Delta n_\varphi = \pm 1$. Cîte linii ar trebui să apară în spectru conform teoriei lui Sommerfeld? Cu cît sînt mai multe linii decît cele prevăzute de teoria lui Bohr? f) Dacă energia electronului pe orbita Sommerfeld este dată de relația 1-27, stabiliți dacă orbitele Sommerfeld (și implicit electronii care le populează) diferă sau nu prin energie în funcție de valorile lui n_φ și n_r , pentru o anumită valoare a lui n ? Cum se numesc asemenea orbite? g) Deoarece din relația (2-27) rezultă că toate cele n orbite sînt *degenerate* (adică avînd forme diferite au energie totală egală), pentru a diferenția energetic diferite stări, Sommerfeld introduce corecții relativiste pentru mișcarea electronului pe orbitele eliptice, considerînd că viteza electronului variază în cursul unei revoluții, fiind maximă la periheliu și minimă la afeliu și că la viteza de $2,19 \times 10^6 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, egală cu v_0 (relația 1-3), adică la $1/137$ din viteza luminii, variația acesteia determină o variație relativistă a masei electronului. După o revoluție de $\varphi = 2\pi$, electronul nu se mai reîntoarce în punctul inițial, ci descrie o spirală eliptică (în spațiu); unghiul dintre spire (α) fiind cuantificat (fig. 1). Focarul, conținînd nucleul, rămîne fix (în origine), iar vectorul momentului cinetic efectuează o precesie, cu unghiul de precesie α (fig. 2). Cu cît turtirea (respectiv excentricitatea) traiectoriei eliptice este mai mare ($b=an_\varphi/n$ este mai mic) α este mai mare. Sommerfeld introduce un nou număr cuantic, l , numit număr cuantic orbital, sau secundar, care cuantifică unghiul de precesie și care ia valori de la 0 la $n-1$. Pentru $l=0$, unghiul de precesie $\alpha=0$, orbita este circulară. Valorile crescătoare ale lui l indică orbite cu excentricitate din ce în ce mai mare (invers ca la n_φ). Determinați toate valorile posibile ale lui l

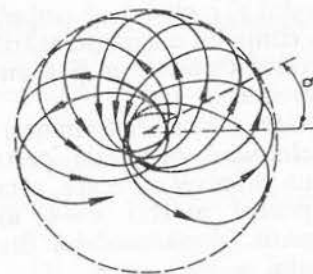


Fig. 1 Precesia orbitelor eliptice (ex. 1-25)

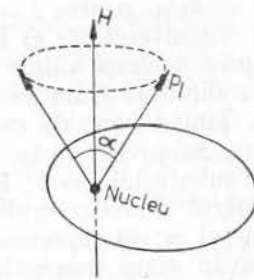


Fig. 2 Precesia vectorului $\vec{p}_l$ (ex. 1-25)

pentru $n=1$, $n=2$, $n=3$ și $n=4$. Reprezentați grafic despicarea nivelelor respective în funcție de valorile lui l . h) Cum se numește totalitatea orbitelor care se caracterizează prin aceeași valoare a lui l ? i) Ce semnificație are valoarea zero pentru l și prin ce se deosebește de valoarea zero pentru n_φ ?

1-26. a) Care este ordinul degenerării nivelului $n=5$ la atomul de hidrogen în teoria lui Sommerfeld? Care sînt componentii stărilor degenerate? În cîte stări energetice distincte se despică acest subnivel în prezența unui cîmp perturbator? b) Ce semnificație capătă în modelul lui Sommerfeld numărul cuantic introdus de către Bohr (n), ce determină el în atom și cum se notează simbolic diferitele valori pe care le ia? Notați cu simbolurile lor primele opt nivele de energie. c) În cîte subnivele se despică nivelul $n=6$ în ionul hidrogenoid B^{4+} ? Cum se notează fiecare subnivel? El se deosebește de nivelul $n=6$ din atomul de hidrogen?

1-27. Introduși în cîmp magnetic în timpul excitării, ionii hidrogenoizi emit mai multe linii decît în absența cîmpului. Acest fenomen este cunoscut sub denumirea de efect Zeeman — după numele fizicianului care l-a descoperit în anul 1895. Explicația dată în teoria lui Sommerfeld-Bohr este următoarea: în absența cîmpului exterior, perturbator, vectorul momentului cinetic orbital $\vec{p}_l$ poate avea orice orientare; cînd atomii sînt introduși într-un cîmp magnetic, vectorul momentului cinetic orbital, $\vec{p}_l$, se orientează în raport cu vectorul magnetic (H) al cîmpului exterior, perturbator (fig. 2), fiind posibile numai acele orientări care satisfac cea de a treia condiție de cuantificare $\vec{p}_l \cdot \cos \alpha = m \cdot h/2\pi = m\hbar$ (relația 1-30), în care $\vec{p}_l = l\hbar/2\pi$ (relația 1-29) și m — numărul cuantic magnetic. a) Demonstrați că m nu poate lua decît valorile întregi cuprinse în șirul $-l, -(l-1), \dots, 0, +1, \dots, +l$. b) Calculați cîte valori diferite poate lua m în funcție de l ? c) Ce reprezintă fiecare valoare a lui m ? d) Cîte valori distincte poate lua m și

care sînt acestea, pentru $l = 3$ (subnivelul f)? cînd $l = 2$ (subnivelul d), cînd $l = 1$ (subnivelul p)? e) În absența cîmpului magnetic, stările caracterizate prin aceleași valori ale numerelor cuantice n și l au energie egală sau diferită? Cum se numesc asemenea stări?

1-28. Ținînd cont de cuantificarea în spațiu, determinați ordinul degenerării subnivelelor în absența cîmpului magnetic perturbator: a) pentru subnivelul $l = 3$; b) pentru un subnivel oarecare, caracterizat prin numărul cuantic orbital l ; c) pentru nivelul $n = 4$; d) pentru cazul general n ; e) reprezentați schematic, după modelul din fig. 3, despicarea în cîmp magnetic a nivelului $n = 4$.

1-29. S-a observat că, dacă atomii care emit linii spectrale se află sub influența unui cîmp electric exterior, liniile unitare (singleți) se despică devenind dubleți. Cum se explică în teoria lui Sommerfeld acest efect al cîmpului electric asupra atomilor?

1-30. Cu ajutorul teoriei lui Sommerfeld-Bohr*, se poate demonstra că electronului în mișcarea sa în jurul nucleului i se poate atribui un moment magnetic. Pentru aceasta, electronul pe orbita sa se aseamuește cu o spiră de solenoid. În acest caz, momentul magnetic μ este proporțional cu intensitatea cîmpului i (în solenoid), iar constanta de proporționalitate S reprezintă suprafața înconjurată de spira de solenoid, respectiv suprafața înscrisă în orbită, $\mu = Si$. Se pot face o serie de transformări, astfel: pentru orbita circulară (orbita Bohr) $S = \pi r^2$, iar $i = ev/2\pi r$, unde v — frecvența de rotație, e — sarcina și v — viteza (liniară) a electronului. Înlocuind în prima relație obținem: $\mu = evr/2$. Amplificînd cu m/m și notînd $mvr = \vec{p}_i$ obținem $\mu = e\vec{p}_i/2m$. Înlocuind $\vec{p}_i$ cu $lh/2\pi$ obținem $\mu = leh/4\pi m$ (1-35). Expresia $eh/4\pi m$ se notează cu μ_0 și reprezintă *cuanta elementară de magnetism atomic*

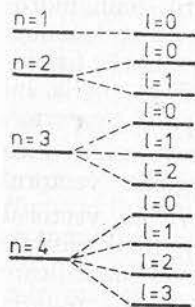


Fig. 3 Despicarea (scindarea) nivelelor (n) în funcție de l (ex. 1-28)

* Relația din teoria lui Bohr nu dă însă rezultate concludente. În mecanica cuantică s-a demonstrat că de fapt relația de cuantificare a momentului magnetic de spin este: $\mu_s = 2 [s(s+1)]^{1/2} \mu_0$.

care poartă numele de *magneton Bohr-Procopiu*. a) Calculați valoarea lui μ_0 (în $A \cdot m^2$). b) Exprimați în μ_0 momentul magnetic orbital $\vec{\mu}_l$, pentru toate stările în care se despică nivelul $n = 4$ la atomul de hidrogen aflat în cîmp magnetic (nu se ține seama de spin).

1-31. Momentul magnetic determinat de spinul electronului ($\vec{\mu}_s$), spre deosebire de momentul magnetic orbital ($\vec{\mu}_l$), nu este un multiplu s (numărul cuantic de spin) de μ_0 , ci un multiplu $2s$ de μ_0 , $\vec{\mu}_s = \pm 2s\mu_0$ (relația 1-35). Acest fapt se cunoaște sub denumirea de „*anomalie de spin*”. Calculați, în magnetoni Bohr-Procopiu (μ_0), momentul magnetic determinat de spinul electronilor, pentru un număr de: a) un electron; b) doi electroni; c) trei electroni; d) patru electroni.

1-32. Anomalia de spin i-a sugerat lui Wolfgang Pauli ideea despre cuplarea a doi electroni avînd moment magnetic de spin opus. El formulează un postulat, care se cunoaște sub denumirea de *principiul excluziunii** a lui Pauli (sau principiul lui Pauli), în care arată că pe o orbită pot exista cel mult doi electroni, al căror spin trebuie să fie neapărat opus. Cei doi electroni se numesc *electroni cuplați*. a) Calculați momentul magnetic de spin la doi electroni cuplați și la cinci perechi de electroni cuplați. b) Calculați momentul magnetic minim determinat de spin la 17 electroni și la 18 electroni. c) Un atom care are 17 electroni poate avea momentul magnetic de spin nul? Un atom care are 18 electroni poate avea momentul magnetic de spin diferit de zero?

1-33. Numerele cuantice, n , l , m și s , reprezintă parametrii de stare a electronilor în atomi. Stabiliți toate stările în care se poate afla un electron pe nivelul $n = 4$. Notați cu simbolurile spectrale stările cu aceeași valoare pentru numărul cuantic orbital l . Calculați numărul total de stări posibile în funcție de n și numărul de stări posibile pentru fiecare valoare a lui l .

1-34. În cazul atomilor cu mai mulți electroni, vectorii momentelor cinetice de spin ($\vec{p}_s$) ca și vectorii momentelor magnetice de spin ($\vec{\mu}_s$) ai electronilor interacționează între ei, dînd noi stări energetice rezultate din combinarea momentelor. Astfel, momentele cinetice de spin ale electronilor dau un moment cinetic de spin rezultat al atomului ($\vec{M}_s$), care se calculează ca sumă vectorială de $\vec{p}_{si}$ ($i = 1, 2, 3 \dots$ electroni). Rezultă $\vec{M}_s = \sum \vec{p}_{si}$ (relația 1-37). Însurarea vectorială prin metoda para-

* Principiul excluziunii a lui Pauli se referă la faptul că într-un atom nu pot exista doi electroni care să aibă energie egală, adică valori egale pentru toate numerele cuantice n , l , m și s . Dacă doi electroni au numerele cuantice n , l și m identice, starea lor trebuie să difere prin spin.

lelogramului poate fi înlocuită cu însumarea scalară a numerelor cuantice de spin ($s=1/2$) corespunzătoare. Astfel, înlocuind în relația 1-37, $\vec{p}_s = s\hbar/2\pi^*$ și $\vec{M}_s = \pm S\hbar/2\pi$, în care S — numărul cuantic de spin total al atomului, se obține: $S = s_1 \pm s_2 \pm \dots \pm s_i = \sum_i s_i$ (relația 1-38). Aplicând relația 1-38, calculați ce valori ia numărul cuantic de spin total pentru: a) doi electroni cu spin paralel; b) doi electroni cu spin antiparalel; c) cinci electroni cu spin paralel; d) șapte electroni cu spin paralel; e) trei electroni cu spin paralel; f) cinci electroni, dintre care două perechi cu spin antiparalel?

1-35. Ca și momentele cinetice de spin ($\vec{p}_s$) și momentele cinetice orbitale ($\vec{p}_l$) se compun vectorial, dând un moment cinetic total al atomului, care rezultă din relația $\vec{M}_L = \sum_i \vec{p}_l$ (1-39). Conform relației

1-29, $\vec{p}_l = l\hbar/2\pi$ și $\vec{M}_L = L\hbar/2\pi$, unde L — numărul cuantic orbital total al atomului. Înlocuind în relația 1-39 și simplificând cu $\hbar/2\pi$ se obține $L = \sum_i l_i$ (relația 1-40). Numărul cuantic orbital total poate avea numai valori pozitive, dar, datorită orientărilor diferite în raport cu un sistem de axe de referință dat, $\vec{p}_l$ și prin urmare și l au și valori negative. De aceea la înlocuirea relației 1-39 cu 1-40 se ține seamă de semnul lui l , care coincide cu semnul și valorile pentru m (numărul cuantic magnetic al electronului). Fiecare valoare a lui L se notează cu un simbol împrumutat din spectroscopie, scris cu literă majusculă astfel: $S (L=0)$; $P (L=1)$; $D (L=2)$; $F (L=3)$; $G (L=4)$; $H (L=5)$; $I (L=6)$ etc. Calculați valorile și scrieți simbolurile lui L pentru: a) trei electroni necuplați de pe subnivelul $l=1$; b) cinci electroni necuplați pe subnivelul $l=2$.

1-36. Existența celor două caracteristici ale electronului: mișcarea orbitală și spinul, pune problema compunerii momentelor orbitale și de spin, chiar și în cazul atomilor monoelectronici. Compunerea dă un moment resultant, numit moment cinetic total al electronului ($\vec{p}_j$) (relația 1-41), caracterizat prin numărul cuantic intern j (relația 1-42). a) Calculați toate valorile posibile ale lui j pentru un atom monoatomic, al cărui electron se află pe $n=5$. b) Luând ca axă de referință

* De fapt relațiile de cuantificare sînt întrucîtva diferite, așa cum rezultă din mecanica cuantică: $\vec{p}_s = [s(s+1)\hbar/2\pi]^{1/2}$ și $\vec{M}_s = [S(S+1)\hbar/2\pi]^{1/2}$ (vezi tabelul nr. 24 relația 1-47). Numărul cuantic cinetic de spin poate avea o singură valoare $s = 1/2$. El nu este un parametru de stare energetică, ci o proprietate intrinsecă a electronului, la fel ca și masa de repaus m_0 sau sarcina e^- .

direcția momentului resultant (vectorul $\vec{p}_j$), reprezentați orientările vectorilor $\vec{p}_l$ și $\vec{p}_s$ pentru orbite monoelectronice cu $l=0$, $l=1$ și $l=2$, adică reprezentați cuantificarea spațială a două momente în raport cu direcția momentului resultant.

1-37. Reprezentați, cu modelul vectorial al atomului, orientarea reciprocă a vectorilor momentelor orbitale și de spin pentru doi electroni d^2 .

1-38. La atomii plurielectronici se admit două moduri de combinare a momentelor orbitale și de spin. I) Combinare numită cuplaj L.S., cuplaj A.N. Russel—F.A. Saunders, sau cuplaj normal, care se aplică atunci cînd interacțiunea dintre electronii diferitelor stări este mai puternică decît interacțiunea spin-orbită a fiecărui electron. În cuplajul normal se combină, pe de o parte, momentele cinetice orbitale ale electronilor, pentru a da un moment cinetic orbital total, $\vec{M}_L = \sum_i \vec{p}_l$, și, pe de altă parte, momentele cinetice de spin ale electronilor, care dau momentul cinetic de spin total, $\vec{M}_s = \sum_i \vec{p}_s$. Însumarea celor două

momente totale dă momentul cinetic total al atomului: $\vec{M}_J = \vec{M}_L \pm \vec{M}_s$ (relația 1-43). Momentele se pot înlocui prin numerele cuantice corespunzătoare (vezi și exercițiile 1-34 și 1-35): $\vec{M}_L$ cu $L = \sum_i m_{li}$;

$\vec{M}_s$ cu $S = \sum_i s_i$ și $\vec{M}_J$ cu $J = L \pm S$ (relația 1-44) în care J — numărul cuantic intern total al atomului. Astfel, însumarea vectorială a momentelor (prin metoda paralelogramului) se înlocuiește cu însumarea scalară (algebrică) a numerelor cuantice, luînd în considerație și orientarea vectorilor momentelor magnetice (exercițiul 1-35). Cuplajul Russel-Saunders descrie cu suficientă exactitate atomii ușori, cu număr atomic mic și cu rază atomică relativ mică, în care electronii sînt relativ apropiați și deci interacționează puternic. II) Cînd interacțiunea spin-orbită a electronilor este mai puternică decît interacțiunea dintre electronii diferitelor stări se aplică cuplajul jj , adică se adună vectorial momentul cinetic orbital ($\vec{p}_l$) cu cel de spin ($\vec{p}_s$) al fiecărui electron și momentul cinetic total al electronului ($\vec{p}_j$), care rezultă, se însumează vectorial pentru a da momentul cinetic total al atomului $\vec{M}_J = \sum_i \vec{p}_j$ =

$= \sum_i (\vec{p}_l \pm \vec{p}_s)$, (relația 1-43). Ca și în cazul anterior, însumarea vectorială a momentelor se înlocuiește cu însumarea algebrică (scalară) a numerelor cuantice: $l \pm s = j$ (relația 1-42) și $J = \sum_i j_i$ (relația 1-44).

Ambele metode de cuplare a momentelor, și cea normală și metoda jj , sînt aproximative, fapt care a fost relevat abia de către mecanica ondulatorie, din care a rezultat că relațiile de cuantificare ale momentelor cinetice și magnetice sînt întrucîtva diferite de cele deduse în teoria Sommerfeld-Bohr (vezi relațiile de la 1-45 și urm. din tabelul 24). a) Determinați, prin cuplaj Russel-Saunders, numerele cuantice totale L , S și J pentru doi electroni echivalenți $l=1$ (np^2) și pentru doi electroni s cuplați (ns^2). Calculați pentru fiecare caz multiplicitatea de spin $2S+1$ (relația 1-34) și stabiliți simbolul fiecărui termen, folosind simbolul spectral pentru L , la care în stînga sus se scrie multiplicitatea de spin și în dreapta jos valoarea numărului cuantic intern total J , $^{2S+1}L_J$ (relația 1-48).

1-39. Ce semnificație are pentru un atom: a) multiplicitatea de spin? b) multiplicitatea numărului cuantic intern total? c) valoarea patru pentru multiplicitatea de spin? d) valoarea trei pentru numărul cuantic intern total?

1-40. Stabilind prin cuplaj Russel-Saunders termenii pentru doi electroni p (np^2), determinați cu regulile lui Hund* simbolul stării fundamentale (de minimă energie și de maximă stabilitate).

1-41. Stabilind prin cuplajul Russel-Saunders termenii pentru doi electroni p echivalenți (np^2) și aplicînd apoi regulile de selecție, după care tranzițiile cele mai probabile sînt cele pentru care $\Delta l = \pm 1$, $\Delta L = 0, \pm 1$ și $\Delta J = 0, \pm 1$, determinați care tranziții electronice sînt posibile la excitare.

1-42. Stabiliți prin cuplaj Russel-Saunders termenii pentru doi electroni d echivalenți ($l=2$) și determinați cu ajutorul regulilor lui Hund (exercițiul 1-40) termenul fundamental.

1-43. I. Se dau următoarele simboluri de microstare: a) 1S ; b) 4S ; c) 3P ; d) 2D ; e) 2F . Determinați numerele cuantice ale electronilor necuplați, cu spin paralel, cărora le corespunde fiecare dintre stări? II. Răspundeți, dacă doi electroni d pot da un termen 3F ? dar un termen 3H ?

* Regulile empirice ale lui Hund, deduse din comportarea spectrală a atomilor, servesc la determinarea stării fundamentale, de minimă energie și de maximă stabilitate, a atomilor. Sînt trei reguli, cu care se stabilește starea fundamentală:

— prima regulă, conform căreia, starea cea mai stabilă corespunde multiplicității maxime de spin ($S = \text{maxim}$), cu numărul maxim de electroni neîmperecheați, avînd spinul paralel;

— a doua regulă, conform căreia, dintre toate stările de aceeași multiplicitate, cea mai stabilă corespunde valorii maxime pentru L ;

— a treia regulă, conform căreia, în cazul unei valori date pentru S și pentru L , starea fundamentală corespunde valorii minime pe care o ia J dacă substratul este înainte de semicompletare ($J = L - S$) și valorii maxime ($J = L + S$) dacă s-a depășit semicompletarea.

1-44. a) Care au fost principalele erori comise de către fondatorii teoriei cuantice vechi a atomului? b) În ce impas a ajuns această teorie? c) Ce rămîne valabil din teoria cuantică veche? d) Care este calea de ieșire din impas?

B. Proprietățile ondulatorii ale particulelor elementare.
Relația lui Louis de Broglie. Relația de incertitudine a lui Heisenberg

1-45. Pornind de la dualitatea undă-corpusul sub care apare lumina, Louis de Broglie (1924) și-a pus întrebarea dacă nu cumva această dualitate se manifestă și la particule cu masă de repaus nenulă și viteză mai mică decît viteza luminii, cum sînt electronii sau atomii, cu alte cuvinte, dacă nu cumva ea este un fenomen general în microcosmos. El a demonstrat relația sa pornind de la ecuațiile fundamentale ale energiei radiante: relația lui Max Planck $E = h\nu$, unde h — constanta lui Planck ($6,625 \times 10^{-34}$ J·s), iar ν — frecvența luminii, și relația din teoria relativității restrînsă a lui Albert Einstein $E = mc^2$, unde m — masa fotonului și c — viteza luminii (în vid, $c = 3 \times 10^8$ m·s $^{-1}$). Rezolvînd cele două ecuații și egalînd $\nu = c/\lambda$, se obține $\lambda = h/mc = h/p$ (1-50). Extinzînd la orice particulă, se obține: $\lambda = h/mv$ (relația 1-51), unde m — masa de repaus și v — viteza particulei. Relațiile se cunosc sub denumirea de ecuația (relația) lui de Broglie, iar unda a cărei λ se determină, undă asociată sau undă de Broglie. a) Arătați cum sînt reflectate în ecuație cele două aspecte, corpuscular și ondulatoriu, ale particulelor. Faceți referiri la cazul electronului. b) Calculați ce lungime de undă este asociată electronului în atomul de hidrogen aflat în stare fundamentală. c) Indicați prin ce metode se poate demonstra experimental realitatea undelor de Broglie. d) Calculați la ce distanță ar trebui să se afle nucleele atomilor într-un corp solid, pentru ca acel corp să poată servi drept reșea de difracție pentru undele asociate atomilor de Ne, care se deplasează cu o viteză de 800 m·s $^{-1}$. Există asemenea corpuri?

1-46. Louis de Broglie afirmă că oricărui corp în mișcare îi este asociată o undă a cărei lungime de undă se poate calcula din relația dată de el. Calculați ce lungime de undă ar fi asociată unui alergător, avînd să zicem o masă de 70 kg, care s-ar deplasa cu o viteză de 1 m·s $^{-1}$. S-ar putea dovedi realitatea unei asemenea unde?

1-47. Conform teoriei lui de Broglie, care stă la baza mecanicii ondulatorii, electronul manifestă atît caracter corpuscular, cît și ondulatoriu. Calculați lungimea de undă asociată electronului care se mișcă:

a) cu viteza de $2000 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, într-un tub catodic; b) într-un flux de raze β , când viteza sa este de 98% din viteza luminii în vid; c) într-un tub de descărcări electrice, după ce atomul de hidrogen aflat în stare fundamentală a absorbit energie egală cu 18,5 eV; d) în ionul hidrogenoid He^+ aflat în stare fundamentală; e) în ionul hidrogenoid He^+ după ce acesta a absorbit energie corespunzătoare tranziției de la $n=1$ la $n=5$; f) în ionul hidrogenoid Li^{2+} al cărui electron este în starea $n=3$.

1-48. În tuburile de televizor, fasciculul de electroni este accelerat cu o tensiune de 1600 V. Știind că energia cinetică a electronilor se calculează cu relația: $mv^2/2 = eU$ (1-52), în care m , v și e sînt respectiv masa, viteza și sarcina electronului, iar U este tensiunea de accelerare (în V), calculați lungimea de undă asociată electronului în tubul de televizor.

1-49. Nucleonii, protonul și neutronul, au masă aproape egală. Există totuși o mică diferență. Calculați această diferență în g și u, știind că, deplasîndu-se cu o viteză egală, protonului îi este asociată o undă cu $\lambda = 0,1325 \text{ nm}$, iar neutronului o undă a cărei frecvență este de $2,274 \times 10^{18} \text{ s}^{-1}$. Se consideră cunoscută masa protonului.

1-50. Cu ajutorul relației lui de Broglie se poate demonstra postulatul I al lui Bohr, care decurge aici, fără alte condiții impuse, din caracterul ondulatoriu al electronului. Faceți demonstrația substituind orbita circulară cu o undă staționară care se propagă pe un contur închis.

1-51. Energia unui foton absorbit de atomul de hidrogen aflat inițial în starea fundamentală este de 10,2 eV. Care este lungimea de undă asociată electronului în starea excitată a atomului de hidrogen? În ce raport stau cele două lungimi de undă: în stare fundamentală (λ_f) și excitată (λ_e).

1-52. Într-o substanță gazoasă, viteza medie de mișcare a moleculelor este de $0,5 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$. Care este masa moleculară și despre care substanță este vorba dacă unda asociată moleculelor este de $0,025 \text{ nm}$?

1-53. Impulsul electronului într-un ion hidrogenoid este de $3,984 \times 10^{-24} \text{ kg}\cdot\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. Ce lungime de undă însoțește electronul? Despre care ion este vorba dacă electronul se află pe $n=4$?

1-54. Care a fost energia de excitare (E_{ex}) a unui atom de hidrogen, dacă electronului expulzat de pe nivelul $n=2$ îi este asociată o undă cu $\lambda = 0,369 \text{ nm}$?

1-55. Să presupunem că lungimea de undă asociată electronului într-un ion hidrogenoid excitat este de $0,333 \text{ nm}$. Se poate determina despre care ion hidrogenoid este vorba?

1-56. Demonstrați, cu ajutorul relației de incertitudine, primul postulat al lui Bohr. În postulatul întâi se precizează că atomul de hidrogen se află într-o stare staționară un timp nelimitat, dacă electronul său se află pe una din orbitele permise, a căror raze r_n satisfac relația 1-5.

1-57. Presupunînd că s-ar putea determina experimental viteza electronului în atomul de hidrogen neexcitat, cu o eroare de 1%, cu ce precizie s-ar „localiza” acest electron?

1-58. Relația de incertitudine se poate exprima și ca produsul dintre incertitudinea în raport cu timpul ($\Delta\tau$) și cu energia (ΔW) astfel: $\Delta W \Delta\tau \geq h/4\pi \simeq \hbar/2$ (relația 1-56). Această relație arată că nivelele de energie din atom au o anumită lărgime $\Delta\epsilon$, care depinde de intervalul de timp $\Delta\tau$, cit electronul persistă pe acel nivel. Știind că viața medie a stărilor excitate este de 10^{-8} s , calculați „lărgimea” nivelelor de energie din atomul de hidrogen excitat. Se schimbă situația pentru ionul hidrogenoid He^+ ?

1-59. Relația de incertitudine se poate scrie pentru frecvență și timp înlocuind în relația 1-56 ΔW cu $\hbar \Delta\nu$. Se obține $\Delta\nu \Delta\tau \geq 1/4\pi$ (relația 1-56'). Din această relație rezultă că și liniile spectrale au o anumită „lărgime”, dependentă, de asemenea, de viața medie a stării excitate, $\Delta\tau$. Aflați lărgimea liniei D a sodiului, avînd $\lambda = 589 \text{ nm}$ și știind că $\Delta\tau = 10^{-12} \text{ s}$.

1-60. În cazul mișcării corpurilor macroscopice, relațiile de incertitudine își păstrează valabilitatea? Verificați, considerînd o bilă de oțel cu diametrul de 1 cm și densitatea $\rho = 7900 \text{ kg/m}^3$, care se deplasează cu viteza de $10 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, eroarea în determinarea poziției fiind de 10^{-7} m .

C. Ecuația lui Schrödinger și noțiunea de orbital atomic. Orbitali monoelectronici (hidrogenoizi)

1-61. Iată ecuația lui Schrödinger scrisă în patru forme diferite*:

$$\text{A)} \quad \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (W - E_p) \Psi = 0 \quad (1-57)$$

$$\text{B)} \quad \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} + \frac{2im}{\hbar^2} \frac{\partial \Psi}{\partial t} - \frac{2m}{\hbar^2} E_p \Psi = 0 \quad (1-58)$$

$$\text{C)} \quad \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \Psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \varphi^2} + \frac{2m r^2}{\hbar^2} (W - E_p) \Psi = 0 \quad (1-59)$$

$$\text{D)} \quad \Delta \Psi + \frac{2m}{\hbar^2} (W - E_p) \Psi = 0 \text{ sau} \\ \Delta \Psi + \frac{2m}{\hbar^2} (E + e^2/4\pi\epsilon_0 r) \Psi = 0 \quad (1-60)$$

* S-a adoptat pentru funcția de undă notația unică Ψ .

La punctul A se reprezintă ecuația atemporală, sau de amplitudine, a lui Schrödinger, care este o ecuație diferențială de ordinul doi, liniară și omogenă, nerelativistă, deoarece a fost determinată pentru cazul nerelativist $v_1 \ll c$. Fiind atemporală, ecuația nu descrie evoluția sistemelor în timp, ci numai proprietățile acestora în stări energetice staționare, iar soluțiile ei permit să se determine energia corespunzătoare acestor stări, precum și funcțiile de undă corespunzătoare stărilor respective (numite funcții proprii). Ecuația este dată în coordonatele carteziene $OxOyOz$. Termenul al doilea conține pe W — energia totală a electronului și E_p — energia potențială, care se calculează din expresii similare celor folosite în teoria lui Bohr (1-9 pentru E_p și 1-10 pentru W), ce își păstrează valabilitatea și în cadrul teoriilor mecanicii cuantice. În ecuația B (ecuația temporală a lui Schrödinger), Ψ este o funcție de timp. Ea nu mai conține energia totală W și are un caracter mai general. La punctul C se reprezintă ecuația lui Schrödinger, transcrisă în coordonate sferice, care prezintă anumite comodități de calcul. Definirea unui punct în spațiu se face în funcție de distanța la origine (coordonata radială — r) și de unghiurile pe care le face raza vectorială a punctului, pe de o parte, cu planul xOz , φ , numit și unghi azimutal, și, pe de altă parte, cu axa Oz , unghiul longitudinal, θ , numit și unghi polar (zenital) (fig. 4). Relațiile de transformare între coordonatele rectangulare și cele sferice sînt: $x = r \sin \theta \cos \varphi$; $y = r \sin \theta \sin \varphi$; $z = r \cos \theta$ (1-61). Relația D reprezintă ecuația A în care coordonatele spațiale au fost scrise în formă de operator laplacean al funcției de undă, permițînd rezolvarea fie în coordonate rectangulare $OxOyOz$, fie în cele sferice (r , θ și φ). Ceilalți termeni: m — masa electronului; $\hbar = h/2\pi$ și $i = (-1)^{1/2}$. Funcția de undă Ψ este amplitudinea unei tridimensionale asociată electronului în atom (unda de Broglie), numită și funcție de undă orbitală sau simplu *orbital*, deoarece cu ajutorul ei se determină caracteristicile orbitalilor. Funcțiile proprii ale orbitalilor (vezi tabelul 24 începînd de la relația 1-66), soluții ale ecuației de undă, se obțin prin rezolvarea ecuațiilor A, C sau D, numai pentru anumite valori ale parametrului W , obținute

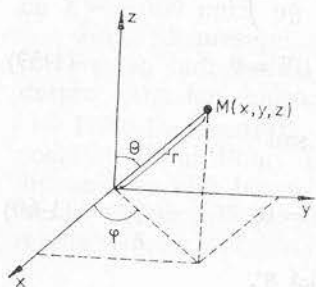


Fig. 4 Reprezentarea coordonatelor sferice în sistemul de axe $OxOyOz$ (ex. 1-61)

cu ajutorul numerelor cuantice n , l și m . Semnificația fizică pentru funcția de undă rezultă prin analogie cu unda electromagnetică. Se știe că, în electrodinamica clasică, intensitatea luminii este dată de pătratul amplitudinii undei (pătratul funcției de undă), o mărime care se obține prin rezolvarea unei ecuații de undă corespunzătoare, asemănătoare ecuației lui Schrödinger. Teoria corpusculară, fotonică, explică intensitatea luminii prin densitatea fotonilor. Deci pătratul funcției de undă măsoară densitatea fotonilor într-un anumit element de volum al spațiului. În cazul electronilor, prin extensie, pătratul funcției de undă (Ψ^2) măsoară densitatea de electroni în jurul nucleului. Dar cum electronii aflați într-o stare energetică staționară pot fi unul sau cel mult doi, densitatea lor se dă prin probabilitatea (P) de a se afla într-un anumit element de volum dV de coordonate $dx dy dz$. Funcția de undă putînd fi și complexă (pe lîngă o parte reală să conțină și una imaginară), pătratul funcției de undă se înlocuiește prin produsul dintre Ψ și conjugata sa Ψ^* , care este aceeași funcție matematică ca și Ψ , dar avînd fiecare i înlocuit prin $-i$. Se ajunge la interpretarea statistic probabilistică dată de Max Born, în sensul că mărimea $\Psi\Psi^*dV = |\Psi|^2dV = dP$ (relația 1-62), unde dP — probabilitatea ca particula căreia i s-a atașat funcția de undă $\Psi(xyz)$ să se găsească în volumul $dV = dx dy dz$ din jurul punctului de coordonate x, y, z . Probabilitatea de a găsi electronul în elementul de volum (dV) egal cu unitatea, sau densitatea de probabilitate, este dată de însuși pătratul funcției Ψ : $dP/dV = |\Psi|^2 = \Psi\Psi^*$ (relația 1-63). În acest caz, probabilitatea ca electronul să se găsească la momentul t în volumul V este dată de integrala: $P(V, t) = \int_V |\Psi|^2 dV = \int_V \Psi\Psi^* dV$ (relația 1-64). Întrucît în orice moment parti-

cula trebuie să fie undeva în spațiul fizic, dacă spațiul este infinit de mare, probabilitatea devine certitudine, adică $\int_{-\infty}^{\infty} |\Psi|^2 dV = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi\Psi^* dV = 1$,

(relația 1-65). Aceasta reprezintă condiția de normare a funcției de undă Ψ . Mecanica cuantică substituie astfel noțiunile de poziție precisă și traiectorie, utilizate în mecanica clasică și teoriile cuantice, cu noțiunile de probabilitate și propagarea probabilității. Dacă se înmulțește densitatea de probabilitate cu sarcina electronului e , se obține densitatea de sarcină. Normarea densității de sarcină cere ca, pentru orbitalul monoelectronic, densitatea de probabilitate a sarcinii într-un spațiu infinit de mare în jurul nucleului să fie egală cu sarcina electronului. Știînd că ecuațiile cu derivate parțiale, de tipul ecuației lui Schrödinger, admit soluții numai pentru anumite valori ale parametrului W , numite valori proprii și care sînt multiplii întregi (n) ai unei valori minime, se cere să determinați: a) Cîte soluții admite ecuația lui Schrödinger

pentru o anumită valoare dată a numărului cuantic principal n și ce reprezintă fiecare soluție? Ce reprezintă totalitatea soluțiilor? b) Câte soluții se obțin pentru $n = 4$? Cum se notează fiecare soluție a ecuației de undă, pentru $n = 4$? Prin ce diferă ele? c) Ce semnificație are în mecanica ondulatorie numărul cuantic principal n ?

1-62. Ce semnificație are în mecanica ondulatorie numărul cuantic secundar (orbital)? Câte soluții admite ecuația de undă în funcție de l ? Ce reprezintă totalitatea acestor soluții? Câte valori admite l pentru cazul când: $n = 1$; $n = 2$; $n = 3$; $n = 4$ și cum se notează fiecare soluție în funcție de l ?

1-63. Determinați ordinul degenerării, în absența câmpului magnetic, pentru orbitalii cu $l = 0$, $l = 1$, $l = 2$, $l = 3$, $l = 4$ și $l = 5$. Ce reprezintă fiecare termen al degenerării și prin ce se deosebesc între ei termenii?

1-64. În absența câmpului magnetic subnivelul $l = 3$ (f) prezintă o degenerare de ordinul șapte. În câmp magnetic el se scindează (despică). Care parametru de stare oferă soluții ale ecuației lui Schrödinger pentru stările scindate (despicate) în câmp magnetic? Ce valori ia acest parametru? Ce reprezintă și cum se notează fiecare valoare a sa?

1-65. Folosind ecuația lui Schrödinger (1-57) și ținând cont de condițiile impuse pentru soluționarea acesteia, deduceți relația de cuantificare a momentului cinetic orbital ($\vec{p}_l$). Comparați cu relația dată în teoria Bohr-Sommerfeld și discutați.

1-66. Indicați răspunsul corect. A) Numărul de orbitali dintr-un subnivel depinde de: a) n ; b) l ; c) m . B) Forma orbitalilor depinde de: a) n ; b) l ; c) m ; d) $n + l$. C) Orientarea reciprocă a orbitalilor depinde de: a) l ; b) m ; c) n ; d) $n + l$. D) Valoarea parametrului radial al orbitalului (distanța de la nucleu la suprafața care include densitatea maximă a norului electronic) depinde de a) m ; b) n ; c) l ; d) $n + l$. E) Numărul suprafețelor nodale interioare (sfere nodale) depinde de: a) n ; b) m ; c) n și l ; d) l ; e) l și m . F) Numărul de suprafețe nodale exterioare (planuri nodale) depinde de: a) n și l ; b) n ; c) l ; d) n și m ; e) l și m .

1-67. Stabiliți toate valorile posibile ale numerelor cuantice l și m pentru primele patru valori ale lui n ($n = 1$, $n = 2$, $n = 3$, $n = 4$) și notați funcțiile de undă corespunzătoare (Ψ_{nlm}), scriind totodată notația spectroscopică a fiecărui orbital.

1-68. Care dintre următoarele perechi de valori ale numerelor cuantice n și l reprezintă situații imposibile: a) $n = 5$, $l = 6$; b) $n = 6$, $l = 5$; c) $n = 3$, $l = 0$; d) $n = 2$, $l = -1$; e) $n = 1$, $l = 0$; f) $n = 0$, $l = 0$; g) $n = 4$, $l = 3$; h) $n = 7$, $l = 0$.

1-69. Unele dintre grupurile de numere cuantice n , l și m date, care definesc starea energetică a electronului pe orbitalii mono-electro-

nici, reprezintă situații imposibile. Indicați, care sînt acestea: a) $n = 1$, $l = 1$, $m = 0$; b) $n = 1$, $l = 0$, $m = -1$; c) $n = 2$, $l = 0$, $m = 0$; d) $n = 2$, $l = 1$, $m = -1$; e) $n = 2$, $l = 1$, $m = 2$; f) $n = 3$, $l = 3$, $m = \pm 1$; g) $n = 3$, $l = 2$, $m = -2$; h) $n = 3$, $l = 1$, $m = \pm 2$; i) $n = 4$, $l = 3$, $m = -3$; j) $n = 5$, $l = 0$, $m = 0$.

1-70. Calculați numărul maxim de electroni care pot popula: a) un orbital; b) un subnivel; c) un nivel; d) un atom aflat în stare fundamentală avînd n nivele; e) nivelul $n = 5$; f) primele trei nivele ale unui atom; g) subnivelul $l = 4$.

1-71. Se dau simbolurile unor orbitali și subnivele, cu mențiunea numărului de electroni care le populează: $1s^1$, $3p^5$, $3p_x^1$, $1p_z^1$; $2p_y^3$; $3p_y^2$; $2d_{xy}^2$; $3d_{yz}^3$; $3d^8$; $4f^{12}$, $5d_{yz}^5$, $7s^2$, $6p_x^3$, $5d_x^1$, $6s^3$, $4d^4$; $2d^7$, $5f^5$; $3f^4$. Care dintre ele reprezintă situații imposibile?

1-72. În șirul de notații ale funcțiilor de undă mono-electronice, obținute ca soluții ale ecuației lui Schrödinger, s-au strecurat erori, unele dintre aceste notații reprezentînd situații imposibile. Indicați notațiile eronate: a) Ψ_{400} ; b) $\Psi_{40\pm 1}$; c) $\Psi_{42\pm 1}$; d) $\Psi_{43\pm 2}$; e) $\Psi_{43\pm 3}$; f) $\Psi_{44\pm 3}$; g) Ψ_{410} ; h) $\Psi_{42\pm 2}$; i) $\Psi_{45\pm 1}$; j) $\Psi_{43\pm 4}$.

1-73. Pentru integrarea ecuației 1-59 scrisă în coordonate sferice se încearcă o soluție prin care aceasta se descompune în trei ecuații diferențiale, care conțin, fiecare, o funcție de cîte o variabilă: $\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \Theta(\theta) \Phi(\varphi)$ (relația 1-66), unde funcția radială $R(r) = \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) - \frac{A}{r^2} R + \frac{2m}{\hbar^2} \left(E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) R = 0$ (1-67), în care A constantă; funcția zenitală $\Theta(\theta)$ este: $\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \left(A - \frac{C}{\sin^2 \theta} \right) \Theta = 0$ (relația 1-68), unde C — constantă și funcția azimutală $\Phi(\varphi) = \frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} + C\Phi = 0$ (relația 1-69). Fiecare ecuație poate fi soluționată

independent, respectînd condițiile de normare, prin care, din infinitatea de soluții posibile, să fie alese acelea care corespund unor funcții de undă permise pentru electron, adică să fie finite, continui și univoce, căci numai în acest caz pătratele amplitudinilor lor reprezintă probabilitatea de a găsi electronul într-un volum determinat (dV) în jurul nucleului. Probabilitatea devine certitudine cînd: $P = \int_{\infty} |\Psi|^2 dV = 1$

(relația 1-65). Această condiție este satisfăcută cînd $C = m_l^2$ și $A = l(l+1)$ (relația 1-68). Pentru orbitalii hidrogenoizi, componenta $R(r)$ a funcțiilor de undă este dată de relațiile: 1-70 pentru $n = 1$, $l = 0$, $m = 0$ (Ψ_{100}), 1-71 pentru $n = 2$, $l = 0$, $m = 0$ (Ψ_{200}) și 1-72 pentru $n = 3$, $l = 0$, $m = 0$ (Ψ_{300}). Rezultă că pentru orbitalii cu $l = 0$ și

$m = 0$, $A = l(l+1) = 1$ și $C = m_l^2 = 0$; iar $\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r)$. Din relațiile date rezultă că funcțiile de undă Ψ_{100} , Ψ_{200} , Ψ_{300} etc. nu prezintă dependență de unghiurile θ și φ , ci variază numai în funcție de parametrul radial r , reprezentând distanța la nucleu. Determinați ce distribuție rezultă pentru densitatea de probabilitate a electronilor în jurul nucleului și ce formă au orbitalii respectivi? Cu ce simbol spectroscopic se notează acești orbitali? Reprezentați diagrama variației lui Ψ și a lui $4\pi r^2 \Psi^2$ în funcție de r pentru orbitalul $1s$ ($n = 1$, $l = m = 0$), precum și forma orbitalului în coordonatele $OxOyOz$.

1-74. Ce numim nor electronic, sau nor de probabilitate? Încercați să reprezentați într-o imagine cât mai sugestivă această noțiune.

1-75. Expresiile funcțiilor de undă monoelectronice Ψ_{200} (relația 1-71), Ψ_{300} (relația 1-72) etc., se deosebesc de expresia pentru Ψ_{100} (relația 1-70). În ce constă deosebirea și ce particularitate prezintă orbitalii $2s$, $3s$ etc., față de orbitalul $1s$?

1-76. Anularea funcției de undă în dreptul suprafeței nodale determină schimbarea semnului funcției de undă. De câte ori și în ce mod se schimbă semnul orbitalului: **a)** $2s$; **b)** $3s$; **c)** ns ?

1-77. Determinați, pe cale analitică, la ce distanță de nucleu se află sfera nodală interioară în atomul de hidrogen și în ionul hidrogenoid He^+ pentru orbitalul $2s$? Cum se schimbă semnul lui Ψ_{200} ?

1-78. Folosind relația 1-71 încercați să reprezentați distribuția radială a funcției de undă Ψ și a densității de probabilitate Ψ^2 , precum și forma orbitalului $2s$. Comparați cu orbitalul $1s$ și discutați.

1-79. Stabiliți pentru orbitalul $3s$ următoarele: **a)** valorile parametrului radial (r) pentru care funcția de undă Ψ_{300} se anulează în atomul de hidrogen; **b)** idem în ionul hidrogenoid He^+ ; **c)** variația semnului funcției de undă. Reprezentați grafic distribuția radială a lui Ψ_{300} și a densității de probabilitate ($4\pi r^2 \Psi^2$), precum și forma orbitalului (în coordonate carteziane), în funcție de parametrul radial r .

1-80. Aflați pe cale analitică valoarea parametrului radial r pentru care densitatea norului electronic al orbitalilor $1s$ și $2s$ este maximă: **a)** în atomul de hidrogen; **b)** în ionul de He^+ . Comparați și discutați.

1-81. Pornind de la faptul că funcțiile de undă pentru $l = 1$, Ψ_{210} și $\Psi_{21\pm 1}$, ale orbitalilor $2p$ se anulează de mai multe ori, fie pentru anumite valori finite ale parametrului radial r , fie pentru anumite valori ale unghiurilor polar θ și cel azimutal φ , determinați (folosind relațiile de la 1-73 la 1-79) următoarele: **a)** valoarea parametrului radial r pentru care funcțiile de undă Ψ_{2p} se anulează; **b)** valoarea unghiurilor θ și φ pentru care produsul celor trei funcții $R(r) \Theta(\theta) \Phi(\varphi) = 0$. Indicați în fiecare caz semnificația valorilor nule ale parametrilor; **c)** valorile particulare ale lui r , θ și φ pentru care $\Psi_{nlm} < 0$ și $\Psi_{nlm} > 0$, pentru

orbitalii $2p$; **d)** reprezentați forma orbitalilor $2p$ în coordonatele $OxOyOz$ și planul nodal pentru fiecare orbital. Prin ce diferă cei trei orbitali?

1-82. Determinați cu ajutorul ecuațiilor 1-80 până la 1-86, pentru orbitalii $3p$, parametrii indicați în exercițiul 1-81, punctele a, b și d. Reprezentați apoi variația funcției Ψ și a probabilității radiale, $4\pi r^2 \Psi^2$ în funcție de parametrul radial r , pentru orbitalul $2p_z$ (Ψ_{210}) și $3p_z$ (Ψ_{310}) și comparați cele două diagrame. Reprezentați forma orbitalilor $3p_x$, $3p_y$ și $3p_z$ într-un sistem de axe $OxOyOz$ și comparați cu forma și dimensiunea orbitalilor $2p$. Discutați.

1-83. Deduceți de câte ori se anulează funcția de undă pentru orbitalii $5p$ și de câte ori se schimbă semnul acesteia. Reprezentați forma orbitalului $5p_y$ în coordonate $OxOyOz$.

1-84. Folosind relațiile din tabelul 24, calculați dacă parametrul radial r , pentru care densitatea norului electronic este maximă în orbitalul $2s$, coincide cu parametrul radial pentru care densitatea norului electronic este maximă în orbitalul $2p_y$. Repetați calculul pentru orbitalii $3s$ și $3p_y$. Reprezentați la scară relativă orbitalii: $2s$ cu $2p_y$ și $3s$ cu $3p_y$, într-un singur sistem de axe $OxOyOz$, și discutați.

1-85. Începînd cu nivelul al treilea ($n = 3$) apar orbitali de tip d , pentru care $l = 2$. Ecuațiile de undă corespunzătoare orbitalilor $3d$ sînt date în tabelul 24. **a)** Reprezentați schematic un orbital d oarecare, ca pe o sferă care a fost gîtuită în două plane reciproc perpendiculare. Cîți lobi rezultă? Cum variază semnul lobilor? De cine este determinată această variație? **b)** Știind că numărul orbitalilor dintr-un subnivel este determinat de valorile lui m , numărul cuantic magnetic, stabiliți numărul orbitalilor $3d$ și simbolul fiecărui orbital. **c)** Știind că trei orbitali $3d$ au lobii între axe, astfel încît bisectoarea unghiului drept este axa de simetrie a fiecărui orbital, reprezentați în coordonate $OxOyOz$ fiecare orbital. **d)** Știind că orbitalii d își pot dispune lobi și de-a lungul axelor de coordonate rectangulare, rezultînd trei asemenea orbitali ($d_{x^2-y^2}$, $d_{x^2-z^2}$, $d_{y^2-z^2}$), reprezentați forma și distribuția celor trei orbitali în coordonate $OxOyOz$. **e)** Din cele șase poziții reprezentate la punctele d și e, numai cinci sînt posibile, deoarece pentru $l = 2$ există numai $2l + 1 = 5$ soluții ale ecuației de undă (tabelul 24, începînd cu relația 1-88) care diferă prin valorile date lui m (numărul cuantic magnetic). De aceea doi din orbitali d se contopesc formînd un singur orbital. Se consideră contopiți orbitalii $d_{x^2-z^2}$ și $d_{y^2-z^2}$. Reprezentați orbitalul contopit care se notează d_{xz} . **f)** Reprezentați suprafețele nodale exterioare, numite planuri nodale, în care funcțiile de undă ale orbitalilor $3d$ se anulează în preajma nucleului. **g)** Orbitalii d , ca și orbitalii s și p , conțin suprafețe nodale interioare, determinate de anularea funcției de undă radiale $R(r)$. [Cîte asemenea suprafețe nodale interioare conține fiecare orbital $3d$?] **h)** Folosind ecuația funcției de undă radiale $R(r)$ (re-

lația 1-87), stabiliți curba variației radiale a funcției Ψ_{3d} și a probabilității radiale $4\pi r^2 \Psi_{3d}^2$. i) Ce reprezintă axa Or în coordonate sferice, pentru fiecare orbital $3d$?

1-86. Judecați și răspundeți la următoarele întrebări: a) prin ce se deosebesc între ei orbitalii d dintr-un nivel oarecare n ? b) prin ce diferă orbitalii $5d$ de orbitalii $3d$? c) prin ce diferă orbitalii d_z de orbitalii d_{xy} ? d) prin ce diferă între ei orbitalii d_{xz} ? e) prin ce se aseamănă între ei orbitalii d ai unui nivel?

1-87. În nivelele superioare de energie, începând cu $n = 4$, apar orbitali cu o simetrie mai complicată, și anume orbitalii de tip f . Ce formă au orbitalii f ? Încercați să-i reprezentați, după modelul cuprins în figura 72 (din răspuns). Evidențiați (oral) principalele caracteristici ale acestor orbitali și deosebiriile dintre ei. Cite poziții pot avea acești orbitali față de un sistem de axe de coordonate rectangulare? Cite soluții admite ecuația de undă pentru $l = 3$? Câți orbitali f se contopesc și câți orbitali contopiți rezultă? Prin ce diferă între ei orbitalii nf ?

1-88. Completați omisiunile din text: subnivelul g există începând cu nivelul $n = \dots$, deoarece pentru subnivelul g numărul cuantic orbital are valoarea $l = \dots$. El conține orbitali caracterizați prin următoarele valori ale numărului cuantic magnetic: $m = \dots$, adică ecuația lui Schrödinger admite ... soluții în funcție de l . Acest subnivel poate fi populat de cel mult ... electroni. La atomii cunoscuți pînă acum, el se ocupă numai de către electronii aflați în stare ...

1-89. Încercați să dați o definiție cât mai completă noțiunii de „orbital”.

1-90. Care este cel mai stabil orbital din învelișul atomic și care este cauza mării lui stabilități?

1-91. Răspundeți: a) de câte tipuri sînt orbitalii atomici nedeformați (puri), prin ce se deosebesc între ei și ce factori le determină deosebiriile? b) începînd cu care nivel (n) pot exista orbitalii fiecărui tip? c) pentru un n dat, care este ordinea crescătoare a energiei orbitalilor și ce factor determină această succesiune? d) de ce ordin este degenerarea totală a fiecărui tip de orbital în absența cîmpului perturbator?

1-92. Stabiliți care dintre definițiile date noțiunii de degenerare a orbitalilor atomici este cea corectă. Degenerarea orbitalilor atomici înseamnă: a) multiplicarea stărilor electronice din atom sub influența unui cîmp (electric, magnetic sau de liganzi) exterior; b) ocuparea cu același număr de electroni a unor subnivele diferite; c) existența în atomi a unor orbitali de energie egală, dar de formă sau orientare diferită; d) cuplarea electronilor din stratul exterior (de valență).

1-93. Se știe că numai atomii izolați conțin orbitali atomici „puri” sau nedeformați. Cînd atomii interacționează pentru a forma legături chimice, orbitalii lor exteriori, de valență, se deformează. În unele cazuri,

deformarea este de așa natură, încît orbitalii stratului de valență își modifică forma, energia, distribuția în jurul nucleului și uneori numărul electronilor, iar atomul trece într-o stare excitată, numită „stare de valență”. În mecanica cuantică, această stare se interpretează prin combinarea liniară a orbitalilor atomici (C.L.O.A.), adică prin însumarea algebrică a funcțiilor de undă ale orbitalilor atomici puri din stratul de valență. Rezultă funcții de undă noi, numite funcții hibride, iar orbitalii se numesc hibridizați sau hibrizi. Se consideră că la hibridizare pot participa de la doi la doisprezece orbitali atomici din stratul de valență. Numărul orbitalilor hibrizi (adică a funcțiilor de undă hibride) este egal cu numărul orbitalilor (funcțiilor orbitale) de proveniență. De exemplu, în cazul a doi orbitali de forme diferite: $2s$ și $2p_z$, pot avea loc combinări liniare (ortonormate):

$$\Psi_I = (1/\sqrt{2}) \Psi_{2s} + (1/\sqrt{2}) \Psi_{2p_z} \quad (1-90)$$

$$\Psi_{II} = (1/\sqrt{2}) \Psi_{2s} - (1/\sqrt{2}) \Psi_{2p_z}$$

Coeficienții de pe lângă funcțiile de undă ($a_1 \Psi_{2s}$ și $a_2 \Psi_{2p_z}$, precum și $b_1 \Psi_{2p_z}$ și $b_2 \Psi_{2p_z}$) rezultă din condițiile de normare și ortogonalitate. Pentru o combinaire liniară a două funcții Ψ_{2s} și Ψ_{2p_z} coeficienții îndeplinesc condiția: $a_1^2 + b_1^2 = 1$ și $a_2^2 + b_2^2 = 1$ cînd $a_1 = b_1$ și $a_2 = b_2$, atunci $a_1 = b_1 = 1/\sqrt{2}$ și $a_2 = b_2 = 1/\sqrt{2}$. Vor rezulta deci doi orbitali hibrizi, a căror formulă se obține înlocuind pe Ψ_{2s} și Ψ_{2p_z} cu expresiile corespunzătoare din tabelul 24 (1-71 și respectiv 1-76). Forma orbitalului hibrid și direcția lui în spațiu, care depind de felul orbitalilor atomici de proveniență și, respectiv, de numărul lor, se pot determina și prin însumarea grafică. Astfel, prin combinarea unui orbital $2s$ cu unul $2p$ rezultă doi orbitali hibrizi, care se notează simbolic sp . Forma lor este reprezentată în fig. 5 a și b. Avînd același nucleu, cei doi orbitali hibrizi sp ($2sp$) se reprezintă în același sistem de axe de coordonate. Cei doi orbitali hibrizi (O.H.) sp se distribuie sub un unghi de 180° , adică coliniar. După modelul din fig. 5 b, reprezentați orbitalii hibrizi $2sp_x$ și $2sp_z$.

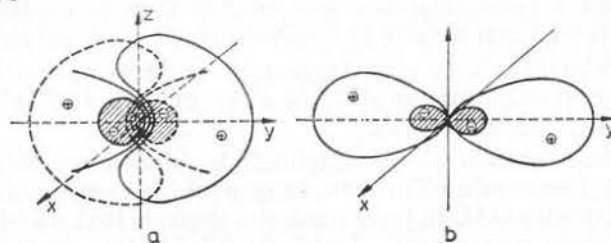


Fig. 5 Orbitali hibrizi sp (ex. 1-93)

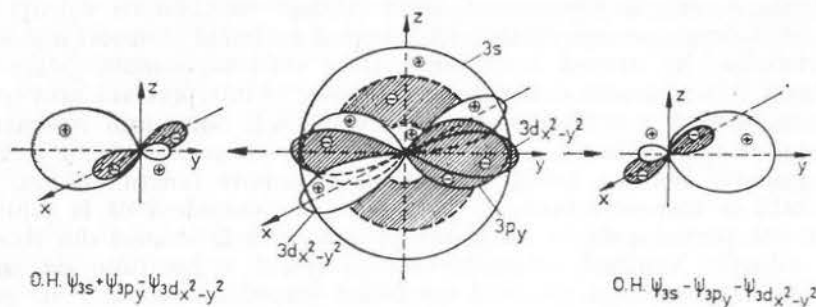


Fig. 6 Formarea O.H. prin C.L.O.A. 3s cu 3p_y și 3d_{x²-y² (ex. 1-95)}

1-94. Dacă orbitalul s se combină liniar cu doi sau cu trei orbitali p, forma orbitalilor hibridi rămâne aceeași ca la orbitalii hibridi sp (tot cu un lob pozitiv extins și cu unul negativ mult micșorat), deosebirea constînd numai în densitatea mai mică a lobului pozitiv. Ei se deosebesc însă esențial prin distribuția diferită în jurul nucleului. Știind că orbitalii hibridi se distribuie astfel încît să se afle la distanță maximă unul de celălalt, încît forțele repulsive dintre electroni să fie minime, deduceți și reprezentați schematic distribuția în jurul nucleului a orbitalilor hibridi în următoarele situații: **a)** trei orbitali hibridi echivalenți, avînd simbolul sp², proveniți dintr-un orbital s și doi orbitali p; **b)** patru orbitali hibridi cu simbolul sp³, proveniți dintr-un orbital s și trei orbitali p.

1-95. Atomii care posedă orbitali d în stratul de valență pot forma și cu aceștia orbitali hibridi. De exemplu, dintr-un orbital s cu unul p_y și un orbital d_{x²-y², rezultă doi orbitali hibridi unul (s + p_y - d_{x²-y²) și celălalt (s - p_y - d_{x²-y²) de forma indicată în figura 6. Încercați, după modelul dat, să reprezentați forma orbitalilor hibridi rezultați prin combinarea unui orbital 3s cu unul 3p_x și unul 3d_{x²-y².}}}}

1-96. Un orbital hibrid este reprezentat în figura 7. **a)** Prin combinarea liniară a căror orbitali a provenit? **b)** Cum se notează el? **c)** Ce alți orbitali hibridi mai rezultă la combinarea acelorași orbitali atomici?

1-97. Orbitalii hibridi sînt degenerați. Stabiliți ordinul degenerării următorilor orbitali hibridi: **a)** sp³d²; **b)** d³sp³; **c)** spd²; **d)** d⁵sp²; **e)** f²d²sp³; **f)** d⁴sp³; **g)** ds; **h)** d³sp²; **i)** d³s.

1-98. Cînd orbitalii d sînt implicați în hibridizare alături de orbitalii s și p, forma orbitalilor este, în general, cea reprezentată în figurile 5-7. Distribuția O.H. în jurul nucleului depinde însă de felul și numărul orbitalilor de proveniență. Astfel, în hibridizarea de tip sp³d, care cuprinde cinci orbitali atomici, dintre care unul s, trei p (p_x, p_y, p_z)

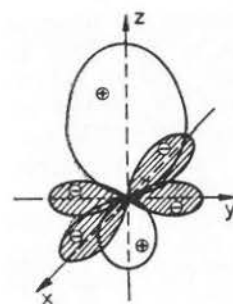


Fig. 7 Un O.H. (ex. 1-96)

și unul d (de exemplu d_{x²-y²), orbitalii se distribuie după vîrfurile unei bipiramide trigonale, baza fiind un triunghi echilateral. Reprezentați distribuția orbitalilor hibridi sp³d în jurul nucleului și stabiliți unghiurile dintre orbitali.}

1-99. Dacă hibridizează un orbital s, trei orbitali p (p_x, p_y, p_z) și doi orbitali d (d_{x²-y² și d_{xy}), cei șase orbitali hibridi se orientează după vîrfurile unui octaedru regulat (bipiramidă pătratică regulată). **a)** Reprezentați distribuția orbitalilor în jurul nucleului. **b)** Determinați unghiurile dintre orbitalii hibridi. **c)** Stabiliți dacă toți orbitalii sînt sau nu echivalenți. **d)** Scrieți simbolul acestei hibridizări.}

1-100. Din orbitalii nivelului L (n = 2) se pot forma următorii orbitali hibridi: **a)** sp, **b)** spd, **c)** sp², **d)** sp²d, **e)** sp²d², **f)** sp³ și **h)** spd². Care dintre afirmații este eronată?

1-101. Se pot combina liniar, pentru a da orbitali hibridi, orbitalii atomici din nivele diferite?

1-102. Se știe că notarea orbitalilor hibridi se face folosind simbolurile orbitalilor atomici de proveniență, cărora li se superscrie, în dreapta sus, numărul orbitalilor de același tip, care s-au combinat liniar pentru a da orbitalii hibridi. Pentru precizare se mai notează și numărul cuantic n al nivelului. Din șirul de notații date mai jos, pentru desemnarea orbitalilor hibridi, unele reprezintă situații imposibile. Care sînt aceste situații: **a)** 3(sp³d²); **b)** 3d4(sp²); **c)** 2(sp³)3d²; **d)** 3d4s; **e)** 3(sp²); **f)** 3p²4s; **g)** 3d³4(sp³); **h)** 3d³4s; **i)** 3(p³d¹)4s; **j)** 4f²5d³6(sp²); **k)** 5d³6(sp³)7s².

1-103. Se pot combina liniar pentru a forma orbitali hibridi dp, un orbital d_{xy} și unul p_z? Încercați să-i reprezentați.

1-104. Care dintre următorii orbitali atomici, făcînd parte din nivele diferite, se pot combina liniar pentru a da orbitali hibridi: **a)** 3s cu 2p_x; **b)** 2s cu 3p; **c)** 3d_{xy} cu 4d_{xy}; **d)** 3d_{yz} cu 4s; **e)** 3d_{x²-y² cu 4s; **f)** 3d_{xy} cu 4s. Încercați reprezentarea lor și argumentați răspunsul dat.}

1-105. Știind că orbitalii hibridi se dispun în jurul nucleului astfel încît să fie la distanță cît mai mare unul față de celălalt, pentru ca

respingerile electrostatice dintre electroni să fie minime și simetria norului electronic maximă, imaginați modul în care se distribuie în jurul nucleului: a) cinci orbitali hibridi d^3sp ; b) șase orbitali hibridi d^2sp^3 ; c) doi orbitali hibridi ds ; d) patru orbitali hibridi d^3s ; e) trei orbitali hibridi d^2s . Reprezentați fiecare orbital printr-o dreaptă care indică direcția (sau axa de simetrie) a acestuia și notați unghiurile dintre O.H.

1-106. Se dau simbolurile unor hibridizări. Reprezentați direcțiile în spațiu ale orbitalilor hibridi: a) dsp^3 ; b) dsp^2 (nu este tetraedrică); c) d^2sp^2 ; d) sp^3d^3 ; e) $f^2d^3sp^2$; f) d^4s ; g) d^3sp ; h) d^5sp^2 . Care dintre ele sînt dirijate identic în spațiu?

1-107. Indicați care dintre afirmațiile de mai jos sînt eronate: a) orbitalii hibridi dsp^2 și sp^3 au orientarea identică; b) hibridizările dsp^3 și sp^3d au orbitalii dirijați în aceleași direcții; c) poliedrul spre ale cărui vîrfuri se dirijează orbitalii hibridi d^4s și d^3sp este identic; d) hibridizările d^2sp^3 și sp^3d^2 conferă speciilor moleculare configurație octaedrică; e) există posibilitatea formării unui singur orbital hibrid.

1-108. Dintre tipurile de hibridizare: sp , sp^2 , sp^3 , sp^3d , sp^3d^2 , sp^3d^3 , $f^2d^3sp^2$, care nu asigură echivalența tuturor orbitalilor și de ce?

1-109. Reprezentați energia relativă a orbitalilor hibridi, în comparație cu energia orbitalilor atomici de proveniență, pentru hibridizarea următorilor orbitali: a) $2s$ cu $2p_x$; b) $2s$ cu $2p_x$ și $2p_y$; c) $2s$ cu $2(p_x, p_y, p_z)$; d) $3s$ cu $3(p_x, p_y, p_z)$ și $3d_{x^2-y^2}$; e) $3s$ cu $3(p_x, p_y, p_z)$ și $3(d_{x^2-y^2}, d_{z^2})$; f) $3d_{x^2-y^2}$, $3d_{z^2}$ cu $4s$ și $4(p_x, p_y, p_z)$.

1-110. Grupați tipurile de hibridizare date după poliedrul spre ale cărui vîrfuri se dirijează orbitalii hibridi (se consideră nucleul în centrul poliedrului): a) ds ; b) sp^3d ; c) d^2sp^3 ; d) sp^3d^3 ; e) d^2s ; f) sp^3d^2 ; g) dsp^2 ; h) dp ; i) sp^2 ; j) dsp^3 ; k) d^3sp^2 ; l) d^3s ; m) d^3sp^3 ; n) sp ; o) d^3sp ; p) d^2sp^3 ; r) sp^3 .

1-111. Ce modificări trebuie aduse ecuațiilor funcțiilor de undă monoelectronice hidrogenoide (tabelul 24) pentru cazul atomilor pluri-electronici. Scrieți ecuațiile corespunzătoare pentru orbitalii $1s$ și $3s$.

D. Repartiția electronilor în învelișul atomilor pluri-electronici și configurația electronică a atomilor

1-112. Al Z -lea electron din fiecare atom se numește electron distinctiv. a) Ce rol are el în definirea configurației atomului? b) Al cîtelea electron este electronul distinctiv în atomii de vanadiu și hafniu?

1-113. Se știe că numărul cuantic principal, n , determină energia totală a electronilor pe orbitalii ce compun fiecare nivel. Acești orbitali sînt degenerați în raport cu energia totală. Ei diferă însă prin formă, care le este determinată de l — numărul cuantic orbital. Totalitatea

orbitalilor avînd n și l egali formează un subnivel. Atribuind lui n valorile de la 1 la 7 stabiliți succesiunea subnivelelor, determinată de șirul crescător al valorilor lui n . Cîte subnivele există în total?

1-114. Presupunînd că popularea cu electroni a orbitalilor atomici ar respecta ordinea energetică dictată de valorile crescătoare ale lui n , orbitalii cîtor nivele ar fi suficienți pentru construirea învelișului electronic al elementului cu $Z = 105$?

1-115. Se știe că popularea cu electroni a orbitalilor atomici nu respectă succesiunea determinată de valorile lui n , ci trebuie să se țină seama și de l , astfel încît subnivelele se populează în ordinea crescătoare a sumei $n + l$. Această regulă se numește „regula sumei $n + l$ minim” sau regula lui Klecikovski. Folosindu-vă de această regulă, stabiliți succesiunea populării cu electroni a subnivelelor pînă la nivelul $n = 7$ inclusiv. Comparați cu șirul determinat de valorile crescătoare ale lui n (exercițiul 1-113).

1-116. Știind că fiecare orbital este populat cu cel mult doi electroni (principiul excluziunii lui Pauli), determinați, pentru elementul $Z = 105$, următoarele: a) numărul de subnivele populate cu electroni; b) ultimul subnivel populat cu electroni; c) succesiunea orbitalilor în ordinea populării lor cu electroni, indicînd numărul de electroni de pe fiecare subnivel (se trece în dreapta sus pe simbolul subnivelului).

1-117. Succesiunea populării cu electroni a subnivelelor în atomii pluri-electronici se poate stabili și grafic. Folosiți pentru aceasta: a) schema energiei relative a orbitalilor atomici; b) cîmpurile albe ale unei table de șah (schema lui Goldanschi).

1-118. Aplicarea metodei de calcul cuantic a lui Thomas și Fermi permite determinarea cu suficientă precizie a numărului de electroni necesari pentru începerea completării stărilor p, d, f, g etc. a) Calculul numeric conduce la următoarele rezultate: $Z = 5, 21, 58, 124$. Ce reprezintă fiecare din aceste valori ale numărului atomic? b) Același calcul indică faptul că subnivelul $l = 3$ (f) începe să se completeze la $Z = 58$. Ce abatere de la regula sumei $n + l$ minim determină acest fapt?

1-119. Calculați și răspundeți: a) cîți orbitali conține nivelul $n = 5$ și cîți electroni pot popula acești orbitali? b) în cîte subnivele se subîmparte acest nivel și care sînt simbolurile lor? c) care este succesiunea populării cu electroni a subnivelelor din acest nivel?

1-120. În ce orbital se află electronul distinctiv la următoarele elemente: Au, Br, Te, Pb, In, Zn, Ag, Ce, Sn, K, As, S, Ba, Fe, Mo, Pu, Mn, La, Ac?

1-121. Se dau patru variante pentru succesiunea populării cu electroni a subnivelelor în atomul de plumb. Este vreuna dintre ele corectă?

- a) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 5s^2 5p^6 6s^2 (5d^1) 4f^{14} 5d^{10} 6p^2$;
b) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 5d^{10} 4f^{14} 6p^2$;

- c) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 (5d^1) 4f^{14} 5d^{2-10} 6p^2$;
 d) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 (5d^1) 4f^{14} 5d^8 6p^4$.

1-122. Imaginați-vă succesiunea în care s-ar popula cu electroni învelișul unui atom al elementului $Z = 75$ dacă s-ar porni de la nucleul dezecranat căruia i s-ar adăuga treptat electronii. Despre care element este vorba? În care orbital se află electronul distinctiv?

1-123. Care sînt valorile numerelor cuantice n , l și m și simbolul funcției de undă orbitale Ψ_{nlm} pentru electronul distinctiv al atomilor: a) C(6); b) N(7); c) Na(11); d) S(16); e) V(23); f) Kr(36); g) Sr(38); h) I(53); i) La(57); j) Ce(58); În paranteză se indică valoarea lui Z .

1-124. Avînd la dispoziție un minut, recunoașteți acele elemente de mai jos, a căror configurație exterioară este sferică: Cu, Kr, Ni, As, Ce, Cs, Co, La, Pu, Os, Se, Pd, Sr, Xe, Sn, Pt. Menționați de fiecare dată orbitalul exterior.

1-125. Electronii exteriori preferă un anumit tip de orbital: a) care este acest orbital? b) de ce este el preferat? c) care sînt elementele care au configurația exterioară determinată de acest orbital și cite elemente de acest fel sînt în total?

1-126. Cîți electroni „ d ” conține în configurația sa: a) actiniul; b) cesiul; c) hafniul; d) sodiul; e) scandiul; f) lantanul; g) cromul?

1-127. Succesiunea orbitațiilor dictată de valorile crescătoare ale sumei $n + l$ (exercițiul 1-115) se referă la orbitalii nepopulați cu electroni. După plasarea primului electron într-un orbital, energia acestuia se modifică pe seama spinului, orbitalul se contractă revenind la „normal”, adică energia totală a electronilor de pe fiecare orbital diatr-un strat este dictată numai de valoarea lui n (exercițiul 1-113). În fig. 8 și 9 se dau diagramele contracției orbitalilor atomici. Dacă diagramele sînt corect întocmite, atunci contracția pentru orbitalii $3d$ începe cu $Z = \dots$, adică de la elementul $\dots$; pentru orbitalii $4f$, cu $Z = \dots$ deci cu elementul $\dots$; pentru orbitalii $5d$, cu $Z = \dots$ deci cu elementul $\dots$; pentru $5f$, cu $Z = \dots$, elementul $\dots$; pentru $6d$, cu $Z = \dots$, adică elementul $\dots$. Completați omisiunile din text și apoi, luînd ca exemplu atomul cu $Z = 105$, determinați dacă contracția orbitalilor determină vreo deosebire între succesiunea populării cu electroni a orbitalilor și configurația electronică a atomilor.

1-128. Scrieți configurațiile următoarelor elemente: a) $Z = 9$; b) $Z = 19$; c) $Z = 29$; d) $Z = 49$; e) $Z = 72$; f) $Z = 88$. Pentru electronii interiori folosiți simbolul gazului inert din perioada anterioară, considerîndu-i ca făcînd parte din „miezul atomic”, care nu participă la realizarea legăturii chimice.

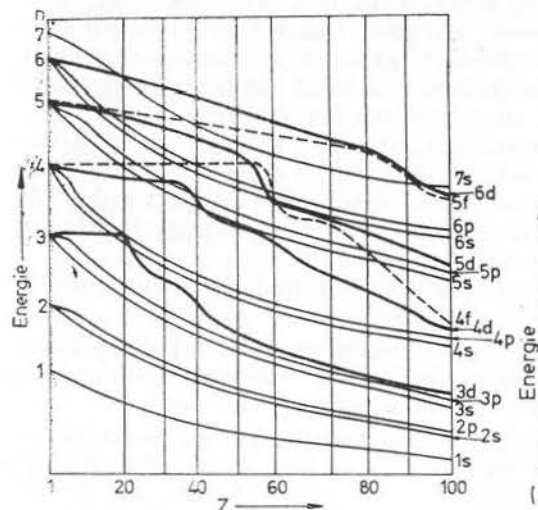


Fig. 8 Variația energiei O.A. în funcție de Z (ex. 1–127)

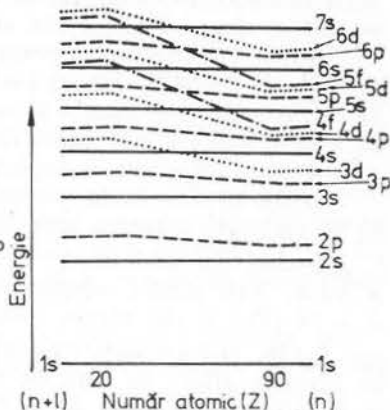


Fig. 9 Con tracția O.A. în funcție de Z (ex. 1–127)

1-129. În scrierea următoarelor configurații atomice s-au strecurat unele greșeli:

- a) ${}_{26}\text{Fe} = [{}_{18}\text{Ar}] 4s^2 3d^6$; b) ${}_{37}\text{Rb} = [{}_{18}\text{Ar}] 5s^1$;
 c) ${}_{82}\text{Pb} = [{}_{54}\text{Xe}] 6s^2 5d^{10} 6p^2$; d) ${}_{25}\text{Mn} = [{}_{36}\text{Kr}] 3d^5 4s^2$;
 e) ${}_{54}\text{Xe} = [{}_{36}\text{Kr}] 5s^2 5p^6$; f) ${}_{48}\text{Cd} = [{}_{36}\text{Kr}] 4d^6 5s^2 5p^1$.

Indicați care sînt aceste greșeli și scrieți configurația corectă.

1-130. Enumerați atomii din sistemul periodic a căror configurație exterioară celei de gaz inert, adică „miezul atomic” este: a) $ns^2 p^2$; b) $(n-1)d^3 ns^2$; c) $(n-2)f^4 ns^2$; d) $(n-1)d^{10} ns^2 p^4$; e) $(n-2)f^{14} ns^2$; f) $(n-1)d^5 ns^2$; g) $(n-1)d^{10} ns^0$; h) $(n-1)d^{10} ns^2 np^1$; i) $(n-2)f^{14} (n-1)d^2 ns^2$; j) ns^1 ; k) $(n-1)d^{10} ns^2 p^5$; l) $ns^2 p^6$.

1-131. Determinați numerele cuantice n , l și m pentru electronul distinctiv al următoarelor elemente, reprezentate prin configurațiile lor electronice: a) $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 p^5$; b) $[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^1$; c) $[\text{Ar}] 3d^6 4s^2$; d) $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 p^2$; e) $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^2 6s^2$; f) $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 p^3$; g) $[\text{Ne}] 3s^2$; h) $[\text{Xe}] 5d^1 6s^2$. Stabiliți pentru fiecare caz valoarea lui Z și simbolul elementului.

1-132. Se dau numerele cuantice n , l și m pentru o serie de electroni distinctivi. Stabiliți elementul al cărui electron distinctiv este reprezentat de fiecare grup de trei numere cuantice: a) $n=2$, $l=1$,

$m=0$ (cuplat); b) $n=6, l=2, m=2$ (necuplat); c) $n=4, l=2, m=0$ (necuplat); d) $n=3, l=1, m=-1$ (necuplat); e) $n=5, l=1, m=0$ (necuplat); f) $n=4, l=2, m=-2$ (cuplat); g) $n=4, l=2, m=-1$ (cuplat). Scrieți simbolul orbitalului în care se află acest electron. În paranteză s-a notat starea electronului distinctiv (cuplat sau necuplat).

1-133. Determinați, pentru următoarele procese de ionizare: a) $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$; b) $\text{I} \rightarrow \text{I}^{3+}$; c) $\text{I} \rightarrow \text{I}^-$; d) $\text{Mn} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$; e) $\text{S} \rightarrow \text{S}^{2-}$; f) $\text{Co} \rightarrow \text{Co}^{2+}$. 1) configurația electronică a celor două specii; 2) felul procesului (oxidare sau reducere); 3) numerele cuantice n, l și m ale primului electron primit sau, respectiv, îndepărtat din atom.

1-134. a) De ce în perioada întâi sînt numai două elemente, iar b) în perioada a cincea sînt 32 de elemente?

1-135. Cîți orbitali are în total un element neexcitat din perioada a VI-a? Cîți dintre aceștia sînt populați cu electroni la elementul $Z = 84$ (Po) și cîți rămîn fără nici un electron?

1-136. Determinați cîți orbitali liberi, neocupați cu electroni, are în nivelele aflate în curs de completare: a) atomul de clor ($Z = 17$) și b) atomul de reniu ($Z = 75$)?

1-137. Configurațiile electronice care conferă atomilor stabilitate maximă se numesc „numere magice” de electroni. Care sînt „numerele magice” de electroni și ce configurații le corespund? De ce conferă ele atomilor o stabilitate maximă? Ce denumire poartă aceste configurații?

1-138. Conform primei reguli a lui Hund (vezi exercițiul 1-40), configurațiile electronice au stabilitate maximă atunci cînd multiplicitatea de spin este și ea maximă. Aplicînd această regulă, determinați: I) numărul de electroni necuplați din configurațiile următoarelor elemente: a) V ($Z=23$); b) Fe ($Z=26$); c) Co ($Z=27$); d) Ga ($Z=31$); e) Gd ($Z=64$); f) Re ($Z=75$); g) Pb ($Z=82$); h) P ($Z=15$); i) Se ($Z=34$). Reprezentați stratul exterior al fiecărui atom cu ajutorul schemelor lui Pauli; II) care dintre speciile atomice ale fiecărei perechi scrise mai jos conține mai mulți electroni necuplați: a) Fe^{2+} sau Fe^{3+} ; b) Cu sau Cu^{2+} ; c) Pd sau Pd^{2+} ; d) Zn sau Zn^{2+} ; e) Sb sau Sb^{3+} ?

1-139. Configurațiile următoarelor elemente: Cr, Cu, Mo, Pd, Ag, Pt și Au prezintă toate aceeași anomalie în construcția învelișurilor atomice, determinată de acțiunea regulilor lui Hund. Care este această anomalie? Reprezentați configurațiile respective. Dați exemple de alte elemente care prezintă aceeași anomalie.

1-140. Folosind schemele lui Pauli, ilustrați modul în care se aplică regulile lui Hund la popularea cu electroni a subnivelului $3d$ la cele zece elemente care completează electronul distinctiv în acest subnivel. Pentru configurația interioară folosiți simbolurile gazelor inerte. Discuțați.

1-141. Elementele blocului d conțin în subnivelul $(n-1)d$ atît electroni cuplați, cît și electroni necuplați. Determinați numerele cuantice n, l și m pentru orbitalii în care se află electronii cuplați pentru următoarele configurații a) d^6 ; b) d^7 ; c) d^8 și d) d^9 . Dați exemple de elemente pentru fiecare caz.

1-142. Configurațiile np^4 și np^5 au atît orbitali populați cu cîte un electron, cît și orbitali ocupați cu perechi de electroni cuplați. Determinați, pentru cele două configurații, numerele cuantice ale orbitalilor care sînt populați cu perechi de electroni. Dați exemple de atomi care au configurațiile respective.

1-143. Pentru a verifica dacă s-au înțeles regulile empirice ale lui Hund, stabiliți care dintre elementele fiecărei perechi date își pierde mai greu un electron prin ionizare: a) Be sau B; b) N sau O; c) C sau N; d) Cl sau Ar; e) Cr sau Mn; f) Ag sau Cd; g) Si sau P; h) Pd sau Ag; i) Rh sau Pd. Motivați răspunsurile date.

1-144. Stabiliți care dintre elementele următoare conțin în structura lor subnivelele semicupate cu electroni: C, N, Ne, P, Cl, Gd, Zn, W, Ni, Bi, Se, Cr, Re?

1-145. Există elemente care au electronii exteriori în orbitali de tip d , dar f ?

1-146. Scriind configurațiile următoarelor perechi de cationi: a) K^+ și Cu^+ ; b) Ca^{2+} și Zn^{2+} ; c) Ga^{3+} și Sc^{3+} ; d) Ge^{4+} și Ti^{4+} , evidențiați deosebiriile existente între cei doi ioni din fiecare pereche.

1-147. Din șirul de mai jos recunoașteți atomii care prin ionizare pot să formeze cationi cu configurație de gaz inert: Tl, Fe, Ga, Sn, Zn, Bi, Lu, Co, Zr, Na, In, Ce, Ag, Ba, Y, Sb, Al, Pb. Scrieți schematic procesul de ionizare, indicînd numărul electronilor îndepărtați și sarcina cationului care are configurație de gaz inert.

1-148. Recunoașteți, în șirul de mai jos, ionii care au configurație de gaz inert: I^{3+} , Ga^{3+} , Sc^{3+} , Ti^{3+} , Ti^+ , Cu^+ , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Te^{4+} , Li^+ , Rb^+ , Ag^+ , Hg^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , O^{2-} , Se^{2-} , I^- , N^{3-} , H^- , S^{2-} .

1-149. Dați exemple de anioni monoatomici: a) care să aibă configurație diferită de cea de gaz inert; b) care să conțină electroni necuplați.

1-150. Grupați următorii ioni: Mn^{2+} , As^{3+} , La^{3+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Sn^{2+} , N^{3-} , H^- , Rb^+ , Pb^{2+} , Ag^+ , Eu^{2+} , Ba^{2+} , Bi^{3+} , Sn^{4+} , I^- , Re^{2+} , Li^+ , Ga^+ , Se^{4+} în cinci categorii după structura lor și anume: a) cu strat exterior de dublet; b) cu strat exterior de octet (gaz inert); c) cu strat exterior de 18 electroni; d) cu configurație exterioră de $8+10+2$ electroni (cu o pereche inertă) și e) cu subnivel semicupat.

1-151. Elementele se pot grupa după orbitalul în care se plasează electronul distinctiv, astfel: elementele blocului s și elementele blocului p , numite elemente reprezentative, principale, sau tipice; elementele blocului d , numite tranzitionale și elementele blocului f , numite de tranzi-

ție interioară. **I).** Eliminând formulele electronice care reprezintă situații imposibile, stabiliți din care blocuri de elemente fac parte cele ale căror formulă este corect scrisă: **a)** $[\text{He}] 2s^2p^1$; **b)** $[\text{Ne}] 3s^1p^6$; **c)** $[\text{Ne}] 3s^2d^1p^6$; **d)** $[\text{Ar}] 3d^84s^2$; **e)** $[\text{Ar}] 3d^84s^2p^2$; **f)** $[\text{Xe}] 4f^{14}5d^{10}6s^2p^2$; **g)** $[\text{Rn}] 5f^36d^17s^2$; **h)** $[\text{Ne}] 3s^1p^1$; **i)** $[\text{Xe}] 6s^2$. **II)** Scrieți configurațiile electronice pentru elementele cu $Z = 18, 34, 46, 51, 70, 81, 90$ și 99 folosind simbolurile de gaz inert pentru electronii „miezului atomic” și precizați din care bloc de elemente face parte fiecare?

1-152. Lantanul este sau nu un „lantanoid”?

1-153. Gadoliniul este lantanoid și are $Z = 64$. Calculați câți electroni are pe subnivelul $4f$, dacă are un electron într-un orbital $5d$.

1-154. Pentru care din următoarele elemente: Pb, Mo, Cl, Cr, Si, V, K, Ni, Tl, Ti, Ca, Li, Ce, Fe, N, Cu, S, Zn, La, Sb, Xe, Pm, electronul distinctiv nu se află în stratul exterior? Din care bloc de elemente face parte fiecare?

1-155. Ce formulă electronică se poate prevedea pentru elementul cu $Z = 110$? Este un element din blocul s , p , d sau f ?

1-156. În atomii monoelectronici: hidrogen, deuteriu și ionii hidrogenoizi, nucleul atrage unicul electron cu o forță proporțională cu cele Z sarcini pozitive. În atomii plurielectronici, în afara interacțiunilor atractive dintre nucleu și electroni, există interacțiuni repulsive dintre electroni, ce scad forța de atracție a nucleului față de electroni, care nu mai este proporțională cu Z , ci cu o sarcină micșorată, notată Z_{ef} , sarcină nucleară efectivă, unde $Z_{ef} = Z - \sigma$ (relația 1-100). Coeficientul σ , numit „constantă de ecranare”, reprezintă acea parte din sarcina pozitivă a nucleului, al cărei efect de atracție este anulat de către repulsiile dintre electroni (vezi și exercițiul 1-111). Valoarea lui Z_{ef} , respectiv a lui σ , se poate determina, experimental, din energiile de ionizare (relația 1-101). Există și metode empirice de calcul, dintre care metoda lui Slater dă rezultate care se află în bună concordanță cu cele experimentale. În principal, metoda lui Slater constă în acordarea unor coeficienți, care exprimă diminuarea sarcinii nucleare pentru electronul considerat. Se consideră că numai electronii care se interpun între electron și nucleu (electronii interiori) sau cei care se află pe același nivel cu acesta au efect de ecranare. Electronii exteriori se neglijează. Pentru un electron s sau p se aplică coeficientul 0,35 pentru fiecare electron din același nivel, 0,85 din nivelul anterior și 1,0 pentru nivelele interioare. Pentru un electron d sau f se aplică coeficientul 0,35 pentru fiecare electron din același grup și 1,0 pentru electronii grupurilor interioare. Grupurile sînt: $1s$, $2sp$, $3sp$, $3d$, $4sp$, $4df$, $5sp$, $5df$ etc. Pentru electronii din nivelul K (grupul $1s$) coeficientul este 0,3. De exemplu, pentru fluor, $F = [\text{He}] 2s^2p^5$, $Z_{ef} = Z - \sigma = 9 - (2 \times 0,85 + 6 \times 0,35) = 5,2$. Determinați prin metoda lui Slater sarcina nucleară efectivă (Z_{ef}) pentru un electron exterior

al atomului încă necunoscut $Z = 110$. Stabiliți care este succesiunea grupelor de tip Slater, pentru acest atom.

1-157. Determinați prin metoda lui Slater Z_{ef} pentru electronul $4s^1$ din învelișul potasiului și al cuprului și stabiliți care din cei doi atomi pierde mai ușor acest electron. Știind că elementul care pierde mai ușor electronul este mai electropozitiv, determinați dacă K sau Cu are electronegativitate mai mică.

1-158. Determinînd sarcina nucleară efectivă (Z_{ef}) pentru cei șase electroni de valență ai cromului, stabiliți care electron este îndepărtat din învelișul atomic la formarea cationului Cr^+ .

1-159. Urmărind succesiunea grupurilor „Slater” (exercițiul 1-156), determinați pentru care elemente scrise mai jos primul electron îndepărtat prin ionizare nu este electronul distinctiv: He, Be, Al, Ti, Y, Ag, Cs, As, Tb, Ta, I, Tl, Cr, Sm, Fe, S, At, Th, Ce, Si? Se pot face generalizări?

1-160. La scandiu, electronul al douăzeci și unu-lea este un electron „exterior” sau „interior”? Determinați-i numerele cuantice n , l și m . De asemenea, determinați aceste numere cuantice și pentru primul electron îndepărtat din atom la ionizare.

1-161. Verificați valabilitatea metodei lui Slater, calculînd cu Z_{ef} determinat prin această metodă energia de ionizare (E_i) pentru primul electron îndepărtat din atomii de calciu și zinc și comparați cu valorile din anexa 3. Discutați rezultatele.

1-162. Care electroni din învelișul fiecărui atom sînt îndepărtați la formarea următorilor cationi: **a)** Cu^+ ; **b)** Fe^{2+} ; **c)** Bi^{3+} ; **d)** Cr^{3+} ; **e)** Ti^+ ; **f)** La^{3+} ; **g)** Ca^{2+} ; **h)** Ce^{2+} ; **i)** Ce^{4+} .

1-163. Ce valori au numerele cuantice n , l și m pentru primul electron îndepărtat prin ionizare din configurația elementelor date în exercițiul 1-159, pentru cazul în care: **a)** electronul îndepărtat este electronul distinctiv și **b)** electronul îndepărtat nu este electronul distinctiv. Scrieți simbolul funcției de undă orbitale pentru acești electroni.

1-164. Determinați numerele cuantice n , l și m pentru electronii care sînt îndepărtați din configurația atomilor, la formarea următorilor cationi: **a)** Co^{3+} ; **b)** Fe^{3+} ; **c)** Cr^{2+} ; **d)** Cr^{3+} ; **e)** V^{3+} . Indicați ordinea în care se îndepărtează electronii la ionizare.

1-165. Se dau următoarele procese de oxidare: **a)** $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$; **b)** $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^{3+}$; **c)** $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+}$; **d)** $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{4+}$ și **e)** $\text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^{4+}$. Determinați, pentru fiecare caz, numerele cuantice n , l și m ale orbitalilor din care sînt expulzați electronii.

1-166. Energiile de ionizare* succesive pentru cei treisprezece electroni ai aluminiului (în eV) sînt: 5,98; 18,82; 28,44; 119,9; 153,8; 190,9; 241,4; 284,5; 330,1; 398,5; 441,9; 2 085; 2 298. Determinați, cu valorile date, configurația electronică a aluminiului.

1-167. Cele opt valori pentru energiile de ionizare (E_i) ale electronilor din atomul de oxigen, împărțite fiecare la sarcina ionului rezultat (z), sînt date în șirul care trebuie să redea variația relativă a acestor valori: $E_1 > E_2/2 \gg E_3/3 \approx E_4/4 \approx E_5/5 > E_6/6 > E_7/7 \gg E_8/8$. Verificați cu datele din răspuns dacă șirul este corect întocmit și discutați.

1-168. Pentru care atom învelișul electronic are stabilitatea maximă? Cum se poate dovedi experimental?

1-169. Aluminiul și omologul său superior galiul au aceeași valoare pentru energia de ionizare a primului electron, $E_i(\text{Al}) = 5,99$ eV, $E_i(\text{Ga}) = 6,00$ eV. Cum ar trebui să fie în mod normal cele două energii de ionizare? Care este cauza acestei anomalii?

1-170. Existența păturilor de electroni în atomii cu mai mulți electroni a fost dovedită prin studierea spectrelor de raze X emise de atomii plurielectronici. În spectrele de raze X apar serii de linii asemănătoare celor din spectrele optice. Emisia liniilor spectrale se face la tranzițiile între nivelele electronice interioare. Seria K se emite cînd electronii revin pe nivelul $n = 1$, seria L cînd electronii revin pe nivelul $n = 2$, seria M cînd electronii revin pe nivelul $n = 3$ etc., ceea ce dovedește că în atom electronii sînt dispuși pe nivele de energie, notate corespunzător K ($n=1$), L ($n=2$), M ($n=3$), N ($n=4$) etc. Relațiile pentru calcularea frecvenței (ν), lungimii de undă (λ) și energiei (ϵ) fotonilor X sînt date în tabelul 24 (1-102 și următoarele). Ele derivă din relația lui Bohr (1-12). a) Știind că radiațiile X cele mai „moi” au lungimea de undă de aproximativ 1 nm, determinați elementul din sistemul periodic, de la care începînd spectrul de emisie poate să conțină și radiații X. b) Pentru expulzarea unui electron din nivelul K, un atom absoarbe energia minimă de 19 584 eV. Care este acel element și ce configurație electronică are? Cîte pături de electroni conține atomul său? c) Lungimea de undă a liniei K_α din spectrul de raze X al unui element este $3,047 \times 10^{-11}$ m. Știind că a (constanta de ecranare) este egală cu unitatea, calculați Z și numiți elementul. Din care bloc de elemente face el parte?

1-171. Calculați energia electronilor de pe nivelul L (orbitalul 1s), pentru elementele primelor patru perioade și reprezentați grafic valorile (W)^{1/2} în funcție de Z. Ce se poate spune despre influența pe care sarcina

nucleară o are asupra energiei orbitalului 1s și a orbitalilor atomici în general? Repetați calculul pentru electronii de pe orbitalul 4s și 3d, pentru elementele perioadei a patra și reprezentați în aceleași coordonate. Comparați energia orbitalului 4s pentru elementele de la începutul perioadei (K și Ca) și elementele următoare și discutați.

1-172. Calculați energia cheltuită (eV) pentru ionizarea internă* a următoarelor elemente: a) Si; b) K; c) Cd; d) Pt, pentru obținerea spectrului de raze X (inclusiv seria K). Cum depinde valoarea acestei energii de sarcina nucleară Z? La ce λ corespunde fiecare energie de ionizare interioară?

1-173. Se reprezintă procesele de ionizare ale unor atomi scriind configurațiile lor și ale ionilor rezultați. În unele reprezentări s-au strecurat greșeli. Indicați greșelile și scrieți configurațiile corectate: a) $\text{Co} = [\text{Ar}] 4s^2 3d^7 \xrightarrow{-2e} \text{Co}^{2+} = [\text{Ar}] 4s^2 3d^5$; b) $\text{Cl} = [\text{Ne}] 3s^2 3p^5 \xrightarrow{+e} \text{Cl}^- = [\text{Ar}]$; c) $\text{Bi} = [\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6p^3 s^2 \xrightarrow{-3e} \text{Bi}^{3+} = [\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6p^2$; d) $\text{Na} = [\text{Ne}] 3s^1 \xrightarrow{-e} \text{Na}^+ = [\text{Ne}]$; e) $\text{Cr} = [\text{Ar}] 3d^5 4s^1 \xrightarrow{-3e} \text{Cr}^{3+} = [\text{Ar}] 3d^3$; f) $\text{Tl} = [\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 p^1 \xrightarrow{-e} \text{Tl}^+ = [\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2$; g) $\text{Ti} = [\text{Ar}] 4s^2 3d^2 \xrightarrow{-2e} \text{Ti}^{2+} = [\text{Ar}] 4s^2$.

1-174. Se dau simbolurile de stare fundamentală, determinate prin cuplajul Russel-Saunders: a) $^2D_{3/2}$; b) $^4F_{3/2}$; c) 3F_4 ; d) 5D_4 ; e) $^2P_{1/2}$ și f) $^4S_{3/2}$. Determinați care sînt valorile numerelor cuantice totale L și S? Cîți electroni necuplați are fiecare atom și în care orbitali se află ei?

1-175. Determinînd prin metoda cuplării Russel-Saunders toți termenii posibili ai configurației atomului de oxigen (inclusiv starea fundamentală), stabiliți cu ce altă configurație din perioada a doua este similară structura stărilor, dacă există deosebiri și dacă ordinul degenerării este același.

1-176. Atît litiul cît și fluorul au cîte un singur electron neîmperecheat. a) Este microstructura celor doi atomi analoagă? b) Starea fundamentală este ea aceeași?

1-177. Stabiliți pentru atomul de azot: a) configurația electronică; b) configurația electronilor neîmperecheați; c) simbolurile Russel-Saunders pentru microstările degenerate; d) simbolul de stare fundamentală; e) ordinul degenerării stării fundamentale; f) diagrama energiilor relative ale microstărilor degenerate și scindate (folosiți schemele lui Pauli); g) în cîte stări energetice se poate scinda atomul de azot.

* Prin energie de ionizare se înțelege energia consumată la îndepărtarea unui sau a mai multor electroni din atom. Se exprimă în eV, J sau cal (vezi și paragraful A). Dacă se împarte la sarcina electronului se obține potențialul de ionizare (eV).

* Prin ionizare internă se înțelege expulzarea unui electron din păturile interioare, K, L, M etc.

1-178. Pentru exersarea destul de dificilei probleme a stabilirii microstructurii diferitelor configurații, determinați prin cuplarea Russel-Saunders: **a)** starea fundamentală și toate stările excitate posibile pentru atomul de titan, indicând numărul de termeni în care se poate scinda starea fundamentală și numărul termenilor care constituie microstructura acestui tip de configurație; **b)** numărul cuantic orbital total, numărul cuantic de spin total, numărul cuantic intern total, multiplicitatea de spin și simbolul de stare fundamentală, pentru atomul de vanadiu.

1-179. Multiplicitatea de spin pentru starea fundamentală a manganului este șase. Folosind schemele lui Pauli reprezentați toate stările posibile ale manganului determinate de spin.

1-180. Unui atom plurielctronic îi corespund mai multe stări energetice posibile. Cum se recunoaște starea fundamentală?

1-181. Determinați termenii spectrali fundamentali (exprimați cu ajutorul simbolurilor Russel-Saunders) pentru atomii elementelor $3d$. Care este ordinul degenerării totale a fiecăruia? Discutați.

1-182. Cunoscând simbolurile de stare fundamentală a unor elemente: **a)** $^2S_{1/2}$; **b)** $^2P_{1/2}$; **c)** $^2D_{3/2}$; **d)** 5D_0 ; **e)** 3H_4 , scrieți configurațiile electronice exterioare corespunzătoare.

1-183. De ce ordin este degenerarea totală a stării fundamentale pentru următorii atomi: Kr, Br, S, N, Si, Al, Be, K, Cu, Cd, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Ce, Pr, Nd, Pm, U?

1-184. Contribuie electronii miezului atomic la structura microstării energetice?

1-185. La însumarea vectorială a momentelor cinetic și de spin pentru obținerea momentelor totale se iau în considerație electronii împerecheați? Dați explicații.

1-186. Există ioni pentru care simbolul de stare fundamentală coincide cu simbolul de stare fundamentală al atomului neutru? **I)** Dacă da, prin ce se caracterizează acești ioni? **II)** Simbolul de stare fundamentală pentru ionii de cobalt Co^{2+} și Co^{3+} diferă sau nu de cel al atomului neionizat? Determinați prin cuplaj normal simbolurile celor trei specii atomice și discutați. **III)** Stabiliți pentru perechile de atomi și ioni care se dau cele pentru care simbolul de stare fundamentală este identic la atom și la ion: **a)** Pb și Pb^{2+} ; **b)** La și La^{3+} ; **c)** Ca și Ca^{2+} ; **d)** O și O^{2-} ; **e)** Mn și Mn^{2+} ; **f)** Ba și Ba^{2+} ; **g)** Ag și Ag^+ ; **h)** Na și Na^+ ; **i)** F și F^- ; **j)** Fe și Fe^{2+} ; **k)** Te și Te^{4+} ; **l)** Zn și Zn^{2+} ; **m)** Sc și Sc^{3+} ; **n)** H și H^- ; **o)** Cu și Cu^{2+} . Motivați răspunsul dat și generalizați concluziile.

1-187. În următoarele procese de oxidare este îndepărtat câte un electron: **a)** $Cl^- \rightarrow Cl$; **b)** $H^- \rightarrow H$; **c)** $Tl \rightarrow Tl^+$; **d)** $Ce^{3+} \rightarrow Ce^{4+}$; **e)** $W^{2+} \rightarrow W^{3+}$; **f)** $Na \rightarrow Na^+$; **g)** $Ni^{2+} \rightarrow Ni^{3+}$; **h)** $Ag \rightarrow Ag^+$; **i)** $I \rightarrow I^+$; **j)** $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$; **k)** $Cr^{2+} \rightarrow Cr^{3+}$. Scrieți simbolurile de stare

fundamentală și determinați momentul magnetic, în magnetoni Bohr-Procopiu, pentru cele două stări de oxidare. Precizați, pentru fiecare caz, care dintre stări are multiplicitatea de spin mai mare și care are momentul magnetic mai mare. Discutați.

1-188. Momentele magnetice orbitale și de spin sînt multipli întregi ai cuantei elementare de magnetism atomic, care este magnetonul Bohr-Procopiu. Este această afirmație corectă?

1-189. Calculați în magnetoni Bohr-Procopiu (μ_0) momentul magnetic total al atomului de fer. Comparați cu momentul magnetic total de spin și discutați. Se aplică relația (1-116). Deduceți această relație pornind de la relația (1-48).

1-190. Momentul magnetic determinat de spinul electronic este de $3,88 \mu_0$ pentru atomul de cobalt, tot atît pentru cationul său divalent și $4,90 \mu_0$ pentru cationul său trivalent. Cîți electroni necuplați conține fiecare din aceste trei specii atomice?

1-191. Pentru atomii și ionii indicați în exercițiul 1-186, calculați momentele magnetice determinate de spin și stabiliți dacă, pentru perechile care au simbolul de stare fundamentală identic, momentul magnetic este identic sau diferit.

1-192. Probabilitatea tranzițiilor între diferitele stări ale atomilor, care duc la apariția spectrelor de linii emise (sau absorbite) de atomi, se stabilește cu ajutorul regulilor de selecție ce decurg din proprietățile corpuscular-ondulatorii ale electronului. Tranzițiile cele mai probabile se pot determina prin calcul matricial. Rezultă că o tranziție poate avea loc numai dacă: $\Delta m = 0$ sau ± 1 și $\Delta l = \pm 1$, adică numărul cuantic magnetic este invariant sau variază cu o unitate și dacă numărul cuantic secundar variază cu o unitate. Se mai adaugă o regulă empirică, dedusă pe baza spectrelor atomice, după care $\Delta j = 0$ sau ± 1 , adică sînt probabile acele tranziții, cînd numărul cuantic intern al electronului este invariant sau variază cu o unitate. În privința numărului cuantic principal nu există nici o restricție și variația lui poate lua orice valoare. Pentru atomii cu mai mulți electroni se adaugă regulile de selecție pentru numerele cuantice totale ale atomului. Sînt posibile acele tranziții între microstări pentru care $\Delta L = \pm 1$ și $\Delta J = 0$ sau ± 1 , adică pentru acele tranziții între microstări pentru care numărul cuantic orbital total variază cu o unitate, iar numărul cuantic intern total este invariant sau variază cu o unitate. Ca și în cazul atomilor monoelctronici, în cazul atomilor cu mai mulți electroni, variația numărului cuantic principal ia orice valoare. Sînt posibile tranzițiile între oricare din nivelele din atom. **a)** Știind că spectrele de raze X iau naștere prin tranzițiile electronilor în interiorul „miezului atomic” răspundeți dacă la determinarea numărului de linii spectrale trebuie să se țină seama de cuplarea momentelor sau nu. **b)** Determinați din cîte linii este compusă seria K

și din câte linii seria L la un atom care emite numai aceste două serii. Reprezentați schematic tranzițiile electronilor la emisia liniilor. Ce reguli servesc la stabilirea lor? Comparați cu numărul de linii care se poate prevedea din diferența a numai doi termeni: n_1 și n_2 .

1-193. Energia corespunzătoare limitei seriei K sau liniei K_∞ pentru un element este de $1,962 \times 10^{-15}$ J. Care este elementul și din ce bloc de elemente face el parte? ($a = 1$)? Câte linii conține seria K a acestui element?

1-194. Regulile de selecție pot fi enunțate mai general și mai riguros pe considerente de simetrie a orbitalilor implicați în tranziție. a) Deduceți din exercițiul 1-192 și enunțați regula de selecție. b) Enumerați tranzițiile posibile între diferite stări. c) Dați exemple de tranziții interzise de această regulă. d) Indicați care dintre următoarele tranziții sînt interzise de regulile de selecție: $3d \leftrightarrow 4s$; $4s \leftrightarrow 4p$; $3d \leftrightarrow 4p$; $4p \leftrightarrow 5p$; $4s \leftrightarrow 4d$; $4s \leftrightarrow 5d$; $4s \leftrightarrow 4f$; $3d \leftrightarrow 4f$; $3d \leftrightarrow 4p$; $3s \leftrightarrow 4s$.

1-195. Analizați și răspundeți, care tipuri de configurații atomice pot da următoarele tipuri de hibridizare: a) $(n-1)d^x n(sp^y)$; b) $n(sp^y d^x)$; c) $n(sp^y)$; d) $(n-2)f^z (n-1)d^x n(sp^y)$.

E. Clasificarea elementelor. Sisteme periodice. Variația proprietăților elementelor

E.1. Clasificarea elementelor după configurația lor electronică

1-196. Într-un text de chimie s-au produs ștersături. Locul lor s-a punctat (...). Completați omisiunile din text: a) perioada întâi conține un număr de ... elemente care fac parte din blocul ... și completează electronii în subnivelul ...; b) în perioada a doua elementele au Z cuprins între ... și ...; c) perioada a treia începe cu elementul ... și se termină cu elementul ..., în grupa a patra există elementul ...; d) în perioada a patra există în total ... elemente, dintre care ... elemente reprezentative; e) elementele tranziționale din perioada a cincea fac parte din blocul d , fiind în total ... elemente, care completează electronul distinctiv în cei ... orbitali ai subnivelului ...; f) în perioada a șasea apare o nouă categorie de elemente numite ..., sau ..., sau ...; ele sînt în total în număr de ...; g) perioada a șaptea conține în total ... elemente, ultimul cunoscut fiind cel cu $Z = \dots$; este o perioadă incompletă; h) ultimul element natural din sistemul periodic este ... cu $Z = \dots$; i) elementele blocului d (tranziționale) apar în sistem începînd cu perioada a ..., iar elementele de tranziție internă începînd cu perioada a ...

1-197. Într-o carte de chimie s-a găsit un text parțial deteriorat de picături de reactivi cu care a fost stropită pagina. Ați putea reconstitui textul, completînd golurile (indicate punctat) prin noțiunile corespunzătoare? Iată textul: „Începînd cu perioada a patra apar elementele blocului ..., numite și ..., care ocupă așa-numitele grupe ..., care sînt în număr de... în fiecare perioadă. Completarea electronului distinctiv într-un nivel... face ca efectul variației numărului de electroni să fie mascat spre exterior de electronii din orbitalii $n...$. De aceea, în perioade, aceste elemente nu mai prezintă o variație... a proprietăților ca în cazul elementelor..., ci se aseamănă între ele prin..., această asemănare accentuîndu-se spre grupa a... în care asemănarea în... este mult mai accentuată ca cea din grupă. La elementele grupelor secundare, variația proprietăților în grupă nu mai este..., fiind cauzată de variația dezordonată a razei atomice, care la rîndul ei este determinată de... orbitalilor atomici, mai cu seamă a orbitalilor... Aceasta se mai cunoaște sub denumirea de contracția... O totală lipsă a periodicității în variația proprietăților se înregistrează în perioada a șasea la elementele blocului... numite și „...“ (de la elementul a cărei căsuță o ocupă formal), ca și la elementele blocului..., numite și „...“ din același motiv. Aceste elemente se aseamănă între ele mai mult decît elementele grupelor principale și de aceea sînt foarte greu de separat.

1-198. Cu ce fel de element începe fiecare perioadă? Cu ce tip de element se încheie fiecare perioadă? Discutați considerentele care au dus la această așezare a elementelor în perioade. Și acum câteva afirmații care se cer completate a) Elementele grupelor principale fac parte din blocurile s și p , de aceea aceste grupe apar începînd cu perioada întâi. În fiecare perioadă există un număr de... grupe principale, exceptînd perioada a... -a și a... -a, unde există numai În perioadele a II-a și a... -a sînt numai elemente din grupele.... b) Elementele grupelor principale se caracterizează printr-o mare asemănare a proprietăților în grupă/perioadă, adică prin omologie/analogie și ele prezintă o variație regulată/dezordonată a proprietăților în grupă (alegeți răspunsul corect). În perioade ele manifestă o variație... a proprietăților, determinată de repetarea periodică a structurii stratului electronic.... c) Ultima grupă, grupa a opta principală, conține elementele cu configurația exterioară de..., cu excepția elementului din perioada întâi... care are configurația... Aceste configurații sînt cele mai stabile și conferă elementelor o mare... chimică. d) Grupele principale se aranjează în sistemul periodic astfel: primele... grupe principale, conținînd elementele blocului... formează primele grupe din fiecare perioadă. Ele corespund ocupării cu electronul distinctiv al orbitalului sferic... În perioadele doi și trei, urmează la rînd celelalte șase grupe principale, conținînd elementele blocului... Ele corespund ocupării cu electronul distinctiv al orbitalilor...

În perioadele patru și cinci între grupa a...-a și a...-a principală se intercalează elementele blocului..., astfel că elementele blocului... sînt separate de elementele blocului... de către elementele blocului... care se numesc din acest motiv și elemente.... În perioada a șasea și a șaptea, între grupele menționate mai sus se intercalează un număr de... elemente făcînd parte din blocurile... și respectiv... care se numesc din acest motiv elemente de tranziție.... În perioada a șaptea există numai... elemente principale, și anume cele ale blocului.... g) Există în total un număr de... elemente ale grupelor prin cipale numite elemente...

1-199. Fără a consulta tabelul periodic și avînd la dispoziție două minute, răspundeți: a) care subnivele se completează cu electronii distinctivi la elementele perioadei a șasea? b) care este primul element și care este ultimul element din această perioadă? c) cîte elemente sînt în total în această perioadă și din care blocuri de elemente fac ele parte? d) ce orbitali rămîn neocupați la ultimul element din perioadă?

1-200. I. Denumiți elementele a căror configurație exterioară celei de gaz inert este: a) ns^2p^1 ; b) $(n-1)d^5ns^2$; c) ns^2sp^5 ; d) $(n-2)f^7(n-1)d^5ns^2$; e) $(n-1)d^5ns^1$; f) ns^2p^3 . II. Stabiliți grupele de elemente pentru care aceste configurații reprezintă stratul de valență.

1-201. Ce au comun valorile 3, 11, 19, 37, 55 și 87 pentru numărul atomic Z?

1-202. Se știe că majoritatea elementelor au structura învelișului exterior sferică. În care grupe se află elementele a căror configurație exterioară are altă simetrie?

1-203. Care elemente nu conțin nici un orbital liber în structura fundamentală?

1-204. Se dau următoarele configurații electronice: a) $[\text{Xe}]4f^{14}5d^66s^2$; b) $[\text{Xe}]4f^75d^16s^2$; c) $[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^1$; d) $[\text{Kr}]4d^55s^1$; e) $[\text{Kr}]4d^{10}5s^1$; f) $[\text{Ar}]3d^{10}4s^2$. Avînd la dispoziție două minute și fără a consulta tabelul periodic, stabiliți din ce perioadă și grupă fac parte elementele a căror configurație este dată. Denumiți elementele.

1-205. Se dau simbolurile de stare fundamentală: a) 1S_0 ; b) $^2S_{1/2}$; c) 3P_0 ; d) 3P_2 ; e) $^4S_{3/2}$. Microstructura căror elemente din sistemul periodic este caracterizată prin fiecare din aceste simboluri?

1-206. Fără a consulta sistemul periodic, determinați din ce grupe fac parte următoarele elemente, caracterizate prin simbolul de stare fundamentală: a) 1S_0 ; b) 3P_0 ; c) $^6H_{15/2}$; d) $^2P_{3/2}$; e) $^4S_{3/2}$.

1-207. Stabiliți simbolul de stare fundamentală pentru următoarele elemente cap de grupă: a) Li; b) Be; c) B; d) F; e) He. Determinați apoi simbolurile de stare fundamentală pentru celelalte elemente din fiecare grupă și discutați.

1-208. Un element din perioada a patra cu numărul atomic Z are simbolul de stare fundamentală $^4S_{3/2}$. Determinați simbolurile de microstare pentru elementele vecine $Z-1$ și $Z+1$ și numiți cele trei elemente.

1-209. I) Care este corespondența dintre configurația electronică a atomilor și: a) numărul grupei; b) numărul perioadei în care se află elementul; c) spectrul optic al elementului. II) Există perioade în care electronii distinctivi ai elementelor populează a) un singur subnivel? b) nivele diferite? Unde este cazul, dați exemple.

E-2. Proprietățile elementelor în stare atomică și variația lor în sistemul periodic

1-210. a) Unele proprietăți ale substanțelor sînt caracteristice atomilor izolați. Acestea sînt proprietăți fizice, chimice sau de ambele categorii? Indicați răspunsul corect. b) Unele proprietăți ale atomilor variază periodic și altele neperiodic. Proprietățile neperiodice depind de..., pe cînd cele periodice depind de..., a cărui structură se reproduce în mod analog la mai multe elemente. Completați omisiunile din text. c) Proprietatea fundamentală a atomilor este..., care este o proprietate periodică/neperiodică. Completați textul și dați răspunsul corect. d) Din șirul de proprietăți enumerate, stabiliți pe cele care sînt caracteristice atomilor izolați: a') punctele de fierbere și de topire; b') entalpiile de topire și de vaporizare la punctul de fierbere; c') căldura specifică; d') afinitatea pentru electron; e') energia (sau potențialul) de ionizare; f') raza atomică; g') raza ionică; h') masa atomică; i') densitatea; j') duritatea; k') transparența (opacitatea); l') momentul magnetic; m') polarizabilitatea; n') spectrul optic; o') spectrul de raze X; p') electronegativitatea; r') numărul de oxidare; s') numărul de coordinație; t') conductibilitatea electrică și termică; u') volumul atomic; v') sarcina nucleară (Z); x') structura de microstare. e) Stabiliți care din proprietățile enumerate la punctul d) variază neperiodic.

E.2.a. SPECTRUL OPTIC AL HIDROGENULUI, AL IONILOR HIDROGENOIZI ȘI LA ATOMILOR CU MAI MULȚI ELECTRONI

1-211. Într-un tub de descărcări electrice, un atom de hidrogen emite linia $H\gamma$ (linia a III-a din seria Balmer). Calculați: a) raza atomului în stare inițială și finală; b) energia cinetică și energia totală a electronului înainte și după tranziție; c) numărul de undă al luminii emise (cm^{-1}).

1-212. Să presupunem că patru atomi de hidrogen aflați într-un tub de descărcări electrice emit următoarele linii: a) linia a II-a din seria Lyman; b) linia a II-a din seria Balmer (H_β); c) linia a I-a din seria Paschen și d) linia a I-a din seria Brackett. Calculați la care atom descreșterea razei este cea mai mare și la care atom energia cedată în exterior este cea mai mare.

1-213. Un atom de hidrogen aflat în stare excitată are raza de $19,0 \times 10^{-10}$ m. Ce lungime de undă (în nm) are radiația emisă la revenirea în stare fundamentală și care linie din spectrul hidrogenului se emite?

1-214. Calculând lungimile de undă ale primelor 5 linii din seria Lyman, stabiliți pozițiile reciproce ale liniilor în serie și cauzele care determină această distribuție a liniilor spectrale. Este această dispunere a liniilor în spectru caracteristică elementelor cu mai multe sarcini nucleare și cu mai mulți electroni?

1-215. Într-un tub de descărcări electrice atomii emit linii spectrale într-un domeniu al spectrului cuprins între 100 și 500 nm. Câte linii se emit: a) dacă în tub se află hidrogen? b) dacă tubul conține ioni hidrogenoizi He^+ ?

1-216. Cum se explică existența domeniilor de emisie (sau absorbție) continuă a luminii, aflate după limita seriei, pentru fiecare serie din spectrul optic al hidrogenului? Nu infirmă ele principiul variației discontinue a energiei atomilor? Este acest domeniu caracteristic și spectrelor altor atomi?

1-217. Folosind spectrul optic al hidrogenului demonstrați dacă este justă sau nu afirmația: „în stări de excitare înalte ale atomului de hidrogen, atît modelul atomic al lui Bohr, cît și cel al lui Rutherford conduc la același rezultat privitor la tranzițiile între nivele”.

1-218. Luînd în considerație energia relativă a primelor zece nivele, reprezentați grafic tranzițiile posibile ale electronului în atomul de hidrogen, conform teoriei lui Bohr, specificînd denumirea fiecărei serii spectrale. Cîte tranziții sînt posibile în total (conform teoriei lui Bohr)?

1-219. Determinați toate „culorile” pe care le poate emite un tub de descărcări electrice în gaze rarefiate, umplut cu hidrogen.

1-220. Calculînd valorile pentru numerele de undă ale ultimei linii, numită limita seriei (L.S.), pentru seriile din spectrul optic al hidrogenului, stabiliți în ce raport stau valorile acestora și ce reflectă acest raport?

1-221. Care linie din spectrul optic al hidrogenului corespunde energiei maxime pe care atomul o poate absorbi sau ceda discontinuu? Ce lungime de undă îi corespunde?

1-222. Folosind spectrul optic, calculați energia de ionizare a hidrogenului în J, eV și $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1-223. Ce valoare și ce semnificație are numărul de undă pentru linia ultimă din seria Lyman?

1-224. Constanta lui Rydberg determinată experimental, ca fiind numărul de undă al ultimei linii din seria Lyman, $R_\infty(H) = 1,0967758 \times 10^7 \text{m}^{-1}$, diferă ca valoare de cea calculată din relația lui Bohr. Calculați această diferență și explicați de ce există și cum se corectează ea. Care este valoarea corectată?

1-225. Coincid oare liniile spectrale ale deuteriului (D) cu cele ale protului (H)? Verificați calculînd λ pentru L.S. a seriei Lyman la ambii izotopi ai hidrogenului.

1-226. a) Se poate găsi o aplicație practică fenomenului de deplasare a liniilor spectrale determinat de masa nucleului? b) Verificați masa electronului din date spectrale.

1-227. Știînd că, pentru a calcula valoarea exactă a constantei lui Rydberg (R'), trebuie aduse corecții pentru masă (relațiile 1-12 și 1-120), calculați constanta lui Rydberg corectată (R') pentru He^+ , Li^{2+} , B^{3+} și determinați abaterea acestora (în %) față de R (calculat pentru H). Cum variază aceste abateri cu creșterea masei nucleului? Cum se explică?

1-228. Se dau (în paranteză) energiile de ionizare (E_i în eV) ale ultimului electron din configurația ionilor hidrogenoizi: He^+ (54,403), Li^{2+} (122,420), Be^{3+} (211,657), B^{4+} (340,127), C^{5+} (498,84), N^{6+} (666,83) și O^{7+} (871,12). Calculați constanta lui Rydberg pentru fiecare specie atomică dată și discutați influența masei asupra valorii ei.

1-229. Atît seria Balmer pentru hidrogen ($n_1 = 2$), cît și seria Pickering pentru He^+ ($n_1 = 4$) au aceeași valoare pentru termenul spectral constant $T_1 = R/n_1^2$ și anume, pentru H, $T_1 = R/2^2$; pentru He , $T_1 = 2^2 R/4^2 = R/2^2$. a) Scrieți formula generală pentru calcularea $\tilde{\nu}$ din seria Pickering și demonstrați că numărul de linii în seria He^+ este dublu față de seria Balmer pentru hidrogen. b) Calculați $\tilde{\nu}$ pentru liniile corespunzătoare lui $n_2 = 3 \dots 6$, și stabiliți dacă se pot deosebi între ele liniile analoage ale celor două serii. Se folosesc valorile spectroscopice ale constantei lui Rydberg (R_∞), pentru He^+ : $R_\infty(He^+) = 1,0972226 \times 10^7 \text{m}^{-1}$. c) Ce putere de rezoluție trebuie să aibă un spectrometru pentru ca să se poată deosebi liniile seriei Balmer pentru hidrogen ($n=2$) de cele ale seriei Pickering pentru He^+ ($n=4$)? Puterea de rezoluție se exprimă prin raportul $\lambda/\Delta\lambda$.

1-230. Care dintre liniile spectrului optic al ionului hidrogenoid Be^{3+} se află în domeniul vizibil și ce lungime de undă au? Comparați cu spectrul optic al hidrogenului și discutați influența sarcinii nucleare asupra liniilor spectrale la atomii monoelectronici.

1-231. Luind în considerație despicarea (scindarea) nivelelor în câmp magnetic și regulile de selecție, stabiliți toate tranzițiile posibile într-un ion hidrogenoid, între nivelele $n=1$, $n=2$, $n=3$, știind că energia este determinată de n și j .

1-232. Printre tranzițiile electronice notate mai jos s-au strecurat unele situații imposibile, fiind interzise de regulile de selecție:

- | | | |
|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| a) $3s \leftrightarrow 4p$ | e) $3s \leftrightarrow 3d$ | i) $3p \leftrightarrow 5p$ |
| b) $4s \leftrightarrow 3d$ | f) $4s \leftrightarrow 5s$ | j) $3p \leftrightarrow 5s$ |
| c) $3s \leftrightarrow 3p$ | g) $3p \leftrightarrow 4s$ | k) $4s \leftrightarrow 4g$ |
| d) $3p \leftrightarrow 4f$ | h) $3d \leftrightarrow 4f$ | l) $4s \leftrightarrow 4p$ |

Indicați care sînt acestea?

1-233. Considerînd cunoscute regulile de selecție, determinați care dintre tranzițiile date sînt posibile: a) $D_{3/2} \leftrightarrow P_{1/2}$; b) $D_{3/2} \leftrightarrow P_{3/2}$; c) $S_{1/2} \leftrightarrow D_{5/2}$; d) $D_{5/2} \leftrightarrow P_{3/2}$; e) $D_{5/2} \leftrightarrow P_{1/2}$; f) $F_{5/2} \leftrightarrow D_{3/2}$; g) $F_{1/2} \leftrightarrow P_{1/2}$; h) $F_{5/2} \leftrightarrow D_{5/2}$; i) $F_{7/2} \leftrightarrow D_{3/2}$; j) $F_{7/2} \leftrightarrow D_{5/2}$.

1-234. Problema spectrului optic al atomilor cu mai mulți electroni de valență este greu de soluționat teoretic. În cazul metalelor alcaline cu un singur electron de valență, mult îndepărtat de „miezul atomic” de gaz inert, numai acest electron se excită și determină spectrul optic. În mod formal, efectul acțiunii perturbatoare a electronilor din straturile interioare asupra celui de valență se elimină considerînd atomul ca fiind format dintr-un „miez atomic” de gaz inert, cu sarcina $(Z-1)^+$, asemuit cu atomul de hidrogen, putîndu-se aplica, pentru calcularea liniilor spectrale, relații asemănătoare cu cele folosite pentru hidrogen. În cazul Na:

— seria principală $\tilde{\nu} = \lambda^{-1} = [R/(3+s)^2] - [R/(n+p)^2]$ $n = 3, 4, 5$.

— seria difuză $\tilde{\nu} = \lambda^{-1} = [R/(3+p)^2] - [R/(n+d)^2]$

— seria fină $\tilde{\nu} = \lambda^{-1} = [R/(3+p)^2] - [R/(n+s)^2]$ $n = 4, 5, 6$.

— seria Bergman (fundamentală) $\tilde{\nu} = \lambda^{-1} = [R/(3+d)^2] - [R/(n+f)^2]$

Stabiliți: a) simbolurile și sarcina miezului atomic pentru elementele alcaline Li, Na, K, Rb și Cs; b) formulele de calcul ale lui $\tilde{\nu}$ pentru Li, K și Cs; c) tranzițiile posibile ale electronului în atomul de Na și Cs, ținînd cont de multiplicitatea termenilor spectrali. Reprezentați, folosind ca model diagrama Grotian din fig. 10, tranzițiile electronului de valență la formarea spectrului optic al Na și Cs (comparați).

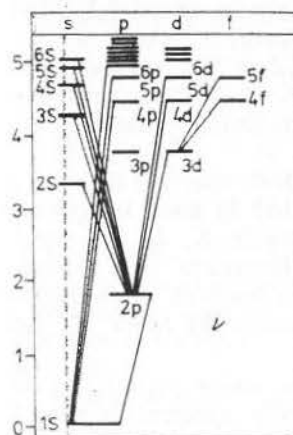


Fig. 10 Diagrama Grotian pentru Li (ex. 1-234)

E.2.b. SPECTRELE DE RAZE X ALE ELEMENTELOR

1-235. Spectrele de raze X ale elementelor sînt spectre de linii, mult mai simple decît cele optice și conțin linii caracteristice numai în emisie. a) De ce spectrul de raze X conține linii caracteristice numai în emisie? b) Reprezentați într-o diagramă a nivelelor de energie tranzițiile posibile ale electronilor din interiorul unui atom cu patru straturi electronice, cînd se emite spectrul de raze X al acestui element. Menționați valorile pentru n , l , L , S și J și termenul spectral fundamental. Ținînd seama de regulile de selecție, determinați cîte linii conține în total spectrul reprezentat? Cîte linii ar conține dacă regulile de selecție nu ar acționa?

1-236. Anticatodul unui tub de raze X este confecționat din bronz. Dacă frecvența liniei $K\alpha$ emisă de unul dintre elementele componente este $1,935 \times 10^{18} \text{ s}^{-1}$, care este cea de a doua frecvență?

1-237. Știind că în spectrul de raze X al cuprului există linia $K\alpha = 1,935 \times 10^{18} \text{ s}^{-1}$ și linia $L\alpha = 2,132 \times 10^{18} \text{ s}^{-1}$, verificați coeficientul de ecranare a pentru cele două serii, K și L .

1-238. Frecvențele liniilor $K\alpha$, pentru elementele perioadei a treia, sînt următoarele (în $\text{s}^{-1} \times 10^{13}$): 2,468 (Na), 2,986 (Mg), 3,554 (Al), 4,171 (Si), 4,837 (P), 5,553 (S), 6,319 (Cl), 7,132 (Ar). a) Verificați legea lui Moseley, după care rădăcina pătrată din frecvență, adică $(\nu)^{1/2}$, unde ν frecvența radiației X emise și R constanta lui Rydberg, este funcție liniară de Z . b) Demonstrați că orbitalul $1s$ suferă o contracție în funcție de Z (vezi și fig. 8).

1-239. Verificați, cu valorile frecvențelor date în exercițiul 1-238, valoarea lui a pentru seria K . Este ea constantă?

1-240. Poate fi excitat atomul de staniu ($Z = 50$), pentru ca să emită radiații X caracteristice, folosind radiații X emise de un anticatod de cupru ($Z = 29$)? În caz afirmativ, menționați liniile emise de către staniu.

1-241. Judecați și răspundeți: a) prin ce diferă spectrul de raze X al sodiului metalic față de cel al clorurii de sodiu? b) dacă în spectrul unor elemente sînt prezente linii numai din seriile K , L , M , din ce perioadă fac parte elementele? c) în perioade, frecvența (sau energia) radiațiilor emise de elemente crește, scade sau variază dezordonat? d) în grupe, frecvența radiațiilor X crește sau scade? e) Linia K_{α} este un singlet sau un multiplet?

1-242. a) Care element din sistemul periodic emite radiația X cu frecvența (energia) cea mai mare? b) Cărei linii din spectrul de raze X îi corespunde energia maximă? Ce valoare are frecvența, lungimea de undă și energia celei mai dure radiații X ? c) Ce legătură există între spectrele de raze X ale elementelor și configurația lor electronică, precum și dintre spectrele de raze X și sistemul periodic?

1-243. O sare de platină se iradiază cu raze X monocromatice. Ce frecvență minimă trebuie să aibă radiația X incidentă pentru ca să poată expulza un electron K din atomul de platină?

1-244. Folosind un tub Crookes cu un anticatod de iridiu se obțin raze X cu care se iradiază atomii de cadmiu. Cu ce energie cinetică este expulzat electronul K din atomul de cadmiu cînd acesta absoarbe: a) un foton K_{α} ? b) un foton L_{α} ?

1-245. Ce valoare trebuie să aibă potențialul de accelerație (U) într-un tub catodic pentru ca electronii să poată provoca ionizarea internă a atomului de wolfram cu expulzarea unui electron K ?

1-246. a) Cu ce energie cinetică este expulzat electronul K din atomul de bariu, dacă ionizarea internă a acestuia se face cu radiații de $\lambda = 2 \times 10^{-11}$ m? b) Energia corespunzătoare ionizării interne a unui element pentru expulzarea electronului K este de $1,962 \times 10^{-15}$ J. Care este acel element?

E.2.c. ENERGII DE IONIZARE ȘI AFINITĂȚI PENTRU ELECTRON

1-247. Energia de ionizare a primului electron pentru atomii aceleiași perioade crește cu Z , iar pentru atomii aceleiași grupe (pentru grupele principale) scade cu Z . Cum se explică?

1-248. I) Aplicînd regulile lui Hund, alegeți șirul care corespunde variației energiei de ionizare a primului electron pentru elementele perioadei a treia:

- a) $Na > Mg > Al > Si > P > S > Cl > Ar$
- b) $Na < Mg < Al < Si < P < S < Cl < Ar$
- c) $Na < Mg > Al < Si < P > S < Cl < Ar$
- d) $Na < Mg < Al < Si < P > S > Cl < Ar$

II) Reprezentați, la fel, variația $E_{i(I)}$ pentru elementele perioadei a doua și discutați, prin comparație, factorii de care depinde variația în perioade a energiei de ionizare a elementelor. Ca bază de discuție, reprezentați configurațiile de valență ale atomilor cu ajutorul schemelor lui Pauli.

1-249. Alegeți răspunsul corect. În fiecare perioadă maximele potențialelor de ionizare aparțin: a) metalelor din blocul d (tranziționale); b) elementelor din grupa a VII-a principală (halogeni); c) elementelor grupei a VIII-a principale (gazele inerte); d) lantanoidelor. Motivați răspunsul dat.

1-250. Care element din sistemul periodic se ionizează cel mai greu și de ce? Care element se ionizează cel mai ușor?

1-251. Pentru îndepărtarea succesivă a opt electroni din învelișul unui atom din perioada a patra a fost nevoie de următoarele energii (în eV): 11,84 (I); 21,6 (II); 35,7 (III); 50 (IV); 60,1 (V); 87,2 (VI); 103,5 (VII) și 208,2 (VIII). Care este elementul?

1-252. Atomul de plumb, a cărui configurație este cunoscută, prezintă următoarele potențiale de ionizare ale primilor patru electroni (în eV): 7,4 (I); 15,0 (II); 31,9 (III) și 42,11 (IV). Care ion al plumbului este mai stabil Pb^{3+} sau Pb^{4+} ?

1-253. Potențialele de ionizare ale primilor patru electroni, pentru atomul de taliiu, sînt (în eV): 6,10; 20,42; 29,7 și respectiv 50,5. Se poate forma un ion talos (Tl^+) stabil?

1-254. Se dau primele două potențiale de ionizare, în eV, pentru Li (5,4 și 75,6); Be (9,3 și 18,2); B (8,3 și 25,1) și O (13,6 și 35,1). Analizați cauzele care determină o asemenea variație a celor două potențiale de ionizare.

1-255. Considerînd că toți atomii se ionizează, cită energie (în $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) trebuie conferită unui mol din următoarele substanțe aflate în stare atomică: a) litiu; b) cesiu; c) fluor; d) iod; e) neon; f) radon; pentru ionizarea primului electron.

1-256. Calculați, în kJ, energia minimă necesară ionizării unui gram de sodiu, considerat ca fiind în stare de gaz ideal.

1-257. Presupunând că am putea folosi integral energia degajată la formarea unui ion-g de anioni clorură (Cl^-), din atomi de clor gazos (Cl), pentru ionizarea atomilor de natriu aflați în stare de gaz ideal cîți ion-g de natriu s-ar obține? Se vor utiliza datele cuprinse în anexele 3 și 4.

1-258. Ce aport de energie necesită formarea a 11,7 g amestec echimolecular de ioni clorură și ioni de sodiu gazoși, prin transfer de electroni, din atomi de sodiu și de clor gazoși?

1-259. Se dă un amestec gazos, constituit din atomi de clor și atomi de brom, rezultați prin disocierea moleculelor de Cl_2 și Br_2 . Dacă pentru a îndepărta cîte doi electroni (unul din fiecare atom de clor și altul din fiecare atom de brom) se cheltuiește o energie de 2 436 kJ, iar, pe de altă parte, dacă se adăunează cîte un electron la fiecare din atomii neutri din amestec, energia totală eliberată este de 711,6 kJ, cît clor și cît brom molecular este în amestecul inițial?

1-260. Alegeți, în fiecare caz, răspunsul corect. **a)** Energia de ionizare reprezintă: **I)** energia degajată la captarea unui electron de către atomul neutru; **II)** energia cheltuită pentru îndepărtarea unui electron (sau a mai multor electroni din atom); **III)** energia cheltuită pentru transferul unui electron de la un atom la alt atom. **b)** Energia de ionizare a primului electron dintr-un atom depinde simultan de următorii factori: **I)** sarcina nucleară Z și tensiunea aplicată la electrozii tubului de descărcări în gaze rarefiate; **II)** sarcina nucleară efectivă și raza atomului; **III)** sarcina nucleară efectivă, raza atomului și tensiunea electrică aplicată la electrozi. **c)** În grupele secundare, cu creșterea lui Z , energia de ionizare: **I)** crește; **II)** scade; **III)** variază dezordonat, această variație fiind determinată de: **I')** caracterul variației razei atomice; **II')** creșterea sarcinii nucleare; **III')** caracterul variației electronegativității? **d)** În perioade energia de ionizare: **I)** scade; **II)** crește, variația fiind determinată de: **I')** creșterea numărului de electroni pe stratul de valență; **II')** creșterea sarcinii nucleare și variația volumului atomic; **III')** creșterea sarcinii nucleare efective care provoacă scăderea razei atomice. **e)** Energia de ionizare: **I)** depinde, **II)** nu depinde, de regulile lui Hund.

E.2.d. EFECT FOTOELECTRIC

1-261. Se știe că, în fiecare perioadă, metalele alcaline se ionizează cel mai ușor. Pragul fotoelectric al metalelor alcaline (E_0 în eV) are următoarele valori: 2,38 (Li); 2,33 (Na); 2,66 (K); 2,13 (Rb) și 1,93 (Cs). Se cere: **a)** comparați cu valorile energiilor de ionizare (anexa 3) și explicați de ce energiile de extracție sînt mai mici decît energiile de

ionizare; **b)** considerînd pragul minim de vizibilitate a luminii la $\lambda = 400$ nm, determinați care metale alcaline pot da fenomenul fotoelectric cu lumină vizibilă?

1-262. Energia minimă necesară pentru a produce efectul fotoelectric este energia de extracție. Ce lungime de undă maximă poate să aibă lumina absorbită de cesiu pentru ca efectul fotoelectric să se producă, dacă $E_0(\text{Cs}) = 1,93$ eV?

1-263. Dacă lumina absorbită de un metal are energia mai mare decît energia de extracție a electronului (E_0) surplusul este preluat de electron sub formă de energie cinetică. Calculați cu ce viteză părăsește un electron atomul de cesiu, dacă metalul a fost iradiat cu lumină monocromatică de $\lambda = 300,0$ nm.

1-264. Un electron părăsește suprafața iradiată a unei celule fotoelectrice, al cărei strat fotosensibil conține cesiu, cu viteza de $2 \times 10^5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. Ce frecvență a avut lumina absorbită? ($E_0(\text{Cs}) = 1,93$ eV).

1-265. Iradiind suprafața unei plăci metalice cu radiații din domeniul uv îndepărtat, cu $\lambda = 60,0$ nm, viteza electronilor expulzați este de $2,52 \times 10^6 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. Care metal alcalin a fost iradiat?

1-266. Se pot folosi electronii extrași prin efect fotoelectric din atomul de potasiu, iradiat cu lumină uv de vid ($\lambda \approx 100$ nm), pentru ionizarea interioară a atomului de natriu, astfel încît să se expulzeze un electron K ? Calculați și apoi motivați răspunsul dat.

E.2.e. ELECTRONEGATIVITATEA ELEMENTELOR

1-267. Linus Pauling (1931) a definit noțiunea de „electronegativitate”, prin care se înțelege puterea unui atom legat cu un alt atom de a atrage către sine norul electronic al legăturii. Această noțiune diferă de „afinitatea pentru electron” care se referă la atomul izolat. Pentru caracterizarea electronegativității, Pauling propune utilizarea unor „coeficienți de electronegativitate” ($\bar{X}_E$) care reprezintă numere relative, raportate la standardul arbitrar $\bar{X}_{\text{Li}} = 1$. Coeficientul de electronegativitate, $\bar{X}_E$, al unui element oarecare se calculează cu relațiile (1-109 și urm. din tabelul 24). Energiile de legătură (E_{AA} , E_{BB} , E_{AB} și E'_{AB}) reprezintă energia cedată la formarea fiecărei legături, din atomii aflați inițial în stare izolată. Acestea sînt egale cu energia absorbită la desfacerea legăturilor (energia de disociere a legăturii). Folosind valorile energiilor de legătură (în $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) pentru: F-F (—158); Cl-Cl (—243); Br-Br (—193); I-I (—151); H-Cl (—432); H-Br (—366); H-I (—299); I-F (—281); H-H (—430); H-Li (—418) și Li-Li (—111), calculați coeficienții de electronegativitate pentru cei patru halogeni: F, Cl, Br și I folosind metoda lui Pauling.

1-268. Cunoscutul fizician R. S. Mulliken a elaborat o concepție proprie despre electronegativitate. Pentru caracterizarea unui atom din punct de vedere al electronegativității el utilizează două mărimi fizice: energia de ionizare a primului electron (E_i) și afinitatea pentru electron (A) a elementului, sugerînd că, pentru elementele monovalente, semisuma celor două energii este o măsură nemijlocită a electronegativității lor. Pentru a aduce valorile calculate în concordanță cu scara lui Pauling, se aplică un coeficient. Dacă E_i și A se exprimă în eV, se aplică coeficientul 1/3,15 (relația 1-113). Considerînd cunoscute valorile energiilor de ionizare pentru primul electron îndepărtat din atom și afinitățile pentru electron ale halogenilor (anexele 3 și 4), calculați cu metoda lui Mulliken coeficienții de electronegativitate pentru halogeni și comparați cu valorile obținute prin metoda lui Pauling (exercițiul 1-267). Care este principalul dezavantaj al metodei lui Mulliken?

1-269. O altă metodă pentru determinarea electronegativității elementelor este cea elaborată de către Allred și Rochow în 1958. Ei consideră că electronegativitatea elementelor este proporțională cu forța de atracție coulombiană exercitată de nucleu asupra unui electron care realizează legătura (relația 1-114, tabelul 24), în care Z_{eff} , sarcina nucleară efectivă egală cu $Z - \sigma$, se determină prin metoda lui Slater (exercițiul 1-156). Pentru ca valorile coeficienților de electronegativitate astfel definiți să corespundă cu valorile din scara lui Pauling, se folosește relația empirică 1-115 din același tabel, în care r — raza covalentă în m. Folosind razele covalente ale elementelor (anexa 1), determinați cu metoda lui Allred și Rochow coeficienții de electronegativitate ai halogenilor F, Cl, Br, I și comparați cu valorile din scara lui Pauling și a lui Mulliken (exercițiile 1-267 și 1-268). Discutați avantajele, precum și principalul neajuns al metodei.

1-270. Se dau următoarele valori pentru potasiu: raza covalentă (0,196 nm), energia de ionizare a primului electron (3,89 eV), afinitatea pentru electron (67,15 kJ·mol⁻¹), energia legăturii K-K (55 kJ·mol⁻¹), energia legăturii K-H (182 kJ·mol⁻¹), precum și energia legăturii H-H (430 kJ·mol⁻¹) și $\bar{X}_H = 2,1$. Determinați coeficientul de electronegativitate pentru potasiu ($\bar{X}_K$) prin cele trei metode uzuale: metoda lui Pauling, metoda lui Mulliken și metoda lui Allred și Rochow. Verificați cu valorile din anexa 5. Comparați și discutați.

1-271. Urmărind valorile coeficienților de electronegativitate a elementelor în sistemul periodic (anexa 5), completați prin: 1) crește, 2) scade, 3) variază dezordonat, următoarele afirmații: a) în grupele principale cu creșterea lui Z, electronegativitatea...; b) în grupele secundare, valoarea lui $\bar{X}_E$...; c) în perioada a doua și a treia, coeficienții

de electronegativitate...; d) în perioada a patra, coeficienții de electronegativitate variază...; e) în perioada a șasea, electronegativitatea elementelor... Discutați fiecare caz.

1-272. Considerînd cunoscuți coeficienții de electronegativitate, stabiliți următoarele: a) pentru care element valoare coeficientului de electronegativitate este maximă și pentru care, minimă? Unde se află ele în sistemul periodic? b) care proprietăți ale elementelor influențează cel mai puternic electronegativitatea lor și prin ce relație matematică se poate exprima această dependență? c) dacă un element are electronegativitatea mare, cum este energia sa de ionizare, mare sau mică? d) exceptînd franciul care are nucleul instabil, cesiul este elementul cu electronegativitatea cea mai mică. Ce se poate spune despre energia sa de ionizare?

E.2.f. PROPRIETĂȚILE MAGNETICE ALE ELEMENTELOR

1-273. Din punct de vedere al comportării lor în cîmp magnetic, substanțele se împart în diamagnetice, paramagnetice și feromagnetice. Majoritatea substanțelor sînt diamagnetice, adică, atunci cînd se află în cîmp magnetic exterior, în ele se induce un cîmp slab și orientat în sens opus cîmpului inductor. Ele au susceptivitatea magnetică molară, χ_m^* negativă, mică (vezi relația -117'). Aceste substanțe au toți electronii cuplați. Există substanțe paramagnetice, care au susceptivitatea magnetică pozitivă, mare. Acestea conțin electroni necuplați, al căror cîmp magnetic se însumează cu cîmpul magnetic exterior. În ele se induce un cîmp magnetic intens, orientat în același sens cu cîmpul exterior. Reprezentînd cu ajutorul schemelor lui Pauli stratul de valență al următorilor ioni: F⁻, S²⁻, Al³⁺, Tl⁺, Ce⁴⁺, Sc³⁺, Ag⁺, Zn²⁺, Cu⁺, Co³⁺, Sb³⁺, Pb²⁺, Ca²⁺, K⁺, Cl⁻, stabiliți: a) care dintre ioni este paramagnetic; b) valoarea paramagnetismului ionilor în magnetoni Bohr-Procopiu (μ_B). Se va ține seama numai de spin, neglijînd momentul magnetic orbital total, care are o contribuție neglijabilă. Comparați cu valorile din anexa 6.

* Susceptivitatea magnetică molară a substanței (χ_m) este o mărime dimensională, definită prin relația $\vec{M} = \chi_m \vec{H}$, unde $\vec{H}$ este intensitatea cîmpului magnetic inductor, iar $\vec{M}$ — magnetizarea substanței. $\vec{M}$ este egală numeric cu momentul magnetic al substanței din unitatea de volum. Pentru substanțe omogene, izotrope și liniare, χ_m este constantă și atunci relația dintre vectori poate fi înlocuită cu relația dintre moduli: $M = \chi_m H$. Fiind o proprietate extensivă, ea se raportează la o anumită cantitate de substanță, în cazul discutat, χ s-a raportat la un mol de substanță (χ_m).

1-274. Deduceți relația de calcul pentru momentul magnetic, în funcție de numărul electronilor necuplați (relația 1-116). Considerând apoi cunoscută configurația ionilor, determinați modul în care variază paramagnetismul ionilor (exprimat în magnetoni Bohr-Procopiu) în următoarele procese de oxidare: a) $V^{+} \xrightarrow{-e} V^{2+} \xrightarrow{-e} V^{3+}$; b) $Fe^{2+} \xrightarrow{-e} Fe^{3+}$; c) $Cu^{+} \xrightarrow{-e} Cu^{2+}$; d) $Cr^{2+} \xrightarrow{-e} Cr^{3+}$; e) $Sn^{2+} \xrightarrow{-e} Sn^{4+}$; f) $Tl^{+} \xrightarrow{-e} Tl^{3+}$. La calcularea momentului magnetic se va ține seama de numărul electronilor necuplați n (relația 1-116 dedusă din relația 1-48).

1-275. Calculați, în $A \cdot m^2$, momentul magnetic de spin al cationilor divalenți ai metalelor 3d și stabiliți modul în care variază magnetismul acestor elemente cu creșterea lui Z .

1-276. Dați exemple din următoarele categorii de ioni: a) anioni paramagnetici; b) cationi de metale din blocul s și p, paramagnetici. Se iau în considerație numai ionii stabili.

1-277. După Langevin, susceptivitatea diamagnetică atomică (χ_{md}) depinde de raza medie a orbitalilor atomici ($\bar{r}$, în m), conform relației 1-117, unde e și m — sarcina și respectiv masa electronului, N — numărul lui Avogadro și c — factor de conversie a unităților electrice și magnetice (viteza luminii). Determinați: a) care este raza medie a atomului de heliu, dacă susceptivitatea diamagnetică atomică $\chi_{md} = -2,44 \times 10^{-13}$ (comparați valoarea obținută cu cea din tabelul periodic, anexa 1); b) cum variază raza atomică a gazelor inerte, dacă valorile lui χ_{md} variază astfel: $-4,85 \times 10^{-12}$ (Ne), $-8,56 \times 10^{-12}$ (Ar), $-10,1 \times 10^{-12}$ (Kr) și $-12,3 \times 10^{-12}$ (Xe); c) la fel ca la punctul b, pentru anionii de halogenură, pentru care χ_{md} are următoarele valori: $-5,23 \times 10^{-12}$ (F^{-}), $-9,26 \times 10^{-12}$ (Cl^{-}), $-10,8 \times 10^{-12}$ (Br^{-}) și $-13,2 \times 10^{-12}$ (I^{-}). Verificați cu valorile din anexa 1. d) Determinați și comparați susceptivitatea diamagnetică ionică (χ_{md}) pentru anionul oxid (O^{2-}) și anionul sulfură (S^{2-}), considerând cunoscută raza ionică ($1,40 \times 10^{-10}$ m pentru O^{2-} și $1,84 \times 10^{-10}$ pentru S^{2-}).

1-278. S-au determinat susceptibilitățile diamagnetice (χ_{md}) pentru următoarele specii atomice: atomul de oxigen $\chi = -1,51 \times 10^{-12}$, anionul oxid (O^{2-}) $\chi = -5,54 \times 10^{-12}$, atomul de magneziu $\chi = -7,23 \times 10^{-12}$ și cationul magneziu (Mg^{2+}) $\chi = -1,19 \times 10^{-12}$. Calculați valorile razelor atomice și ionice corespunzătoare și discutați: a) dacă raza anionului față de raza atomică este mai mică sau mai mare; b) dacă raza cationului față de cea a atomului este mai mică sau mai mare. Dovediți prin calcul cauzele acestei variații.

1-279. În perioade, raza atomică scade datorită creșterii valorii lui Z_{ef} . Cum variază: a) raza cationilor; b) raza anionilor? Discutați.

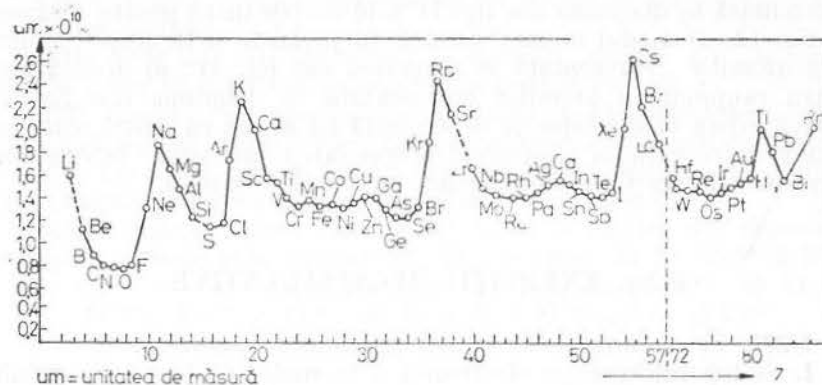


Fig. 11 Variația în funcție de Z a unei proprietăți fizice a atomilor (ex. 1—281)

1-280. Pe măsură ce parametrul radial (r) al funcțiilor de undă orbitale ale stratului de valență crește, norul electronic devine mai difuz și mai slab legat de nucleu. Valoarea căror mărimi fizico-chimice, ce caracterizează atomul, crește paralel cu r ?

1-281. Se dau diagramele din fig. 11 și din fig. 12, care reprezintă, fiecare, variația unei proprietăți fizice a atomilor, în funcție de numărul atomic Z . Se cere să stabiliți: a) variația cărei proprietăți fizice este

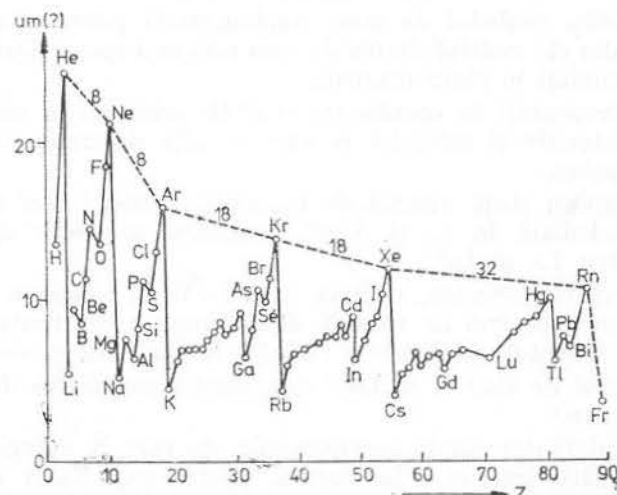


Fig. 12 Variația în funcție de Z a unei proprietăți fizice a atomilor (ex. 1—281)

reprezentată în diagrama din fig. 11 și b) același lucru pentru diagrama din fig. 12; c) modul în care variază, în perioade și în grupe, proprietatea atomilor reprezentată în diagrama din fig. 11; d) același lucru pentru proprietatea atomilor reprezentată în diagrama din fig. 12; e) dacă există vreo relație de dependență (și în caz că există, care este aceasta) între variația celor două proprietăți reprezentate în cele două diagrame. Motivați fiecare răspuns pe care-l formulați.

E.2.g. EXERCIIII RECAPITULATIVE

1-282. Se dă atomul de lantan și cationul său trivalent.

I. Scrieți configurația electronică a atomului de lantan și stabiliți blocul de elemente din care face parte lantanul.

II. Stabiliți dacă configurația cationului La^{3+} este de gaz inert.

III. Determinați numerele cuantice n , l și m ale electronului distinctiv al lantanului și simbolurile funcției de undă orbitale.

IV. Calculați sarcina nucleară efectivă, Z_{ef} , pentru electronul distinctiv și pentru un electron exterior al lantanului. Este electronul distinctiv un electron exterior?

V. Determinați numerele cuantice n , l , m și s ale electronilor care sînt îndepărtați la ionizarea atomului și ordinea în care se expulzează cei trei electroni la formarea cationului La^{3+} .

VI. Stabiliți simbolul de stare fundamentală pentru La și La^{3+} . Pentru care din ele multiplicitatea de spin este mai mare? Dar numărul termenilor scindați în câmp magnetic?

VII. Reprezentați în coordonate $OxOyOz$ orbitalul în care se află electronul distinctiv și orbitalul în care se află electronii exteriori la atomul de lantan.

VIII. Stabiliți dacă atomul de lantan și cationul său sînt paramagnetici. Calculați, în μ_0 și $\text{A}\cdot\text{m}^2$, momentul magnetic determinat de spin pentru La și La^{3+} .

IX. Calculați frecvența, energia (kJ și eV) și lungimea de undă a liniei $K\alpha$ din spectrul de raze X al lantanului (constanta de ecranare $a = 1$). Discutați dacă este o radiație X dură sau moale.

X. Spectrul de raze X al La^{3+} este identic sau diferă de spectrul atomului neutru?

XI. Calculați din datele spectroscopiei de raze X energia minimă necesară ionizării interne a lantanului pentru expulzarea unui electron K . Cărei lungimi de undă din spectrul radiațiilor electromagnetice îi corespunde?

XII. Calculați energia legăturii dintre nucleu și un electron K în atomul de lantan.

XIII. Apreciați cu aproximație, folosind datele din anexa 3, dacă La poate să dea efect fotoelectric în lumină vizibilă.

XIV. Calculați cu aproximație afinitatea pentru electron a lantanului cu datele din anexa 3 și anexa 5 și comparați cu valorile din anexa 4.

XV. Localizați poziția lantanului în diagrama din fig. 11 și discutați. Comparați cu elementele învecinate din perioadă.

1-283. Aplicați datele exercițiului 1-282 la oricare din elementele sistemului periodic și la cationii săi. De exemplu: a) Fe , Fe^{2+} și Fe^{3+} ; b) Co , Co^{2+} și Co^{3+} ; c) Cr , Cr^{2+} și Cr^{3+} ; d) Ca și Ca^{2+} ; e) Tl , Tl^+ și Tl^{3+} ; f) Pb , Pb^{2+} și Pb^{4+} ; g) K și K^+ ; h) Cu , Cu^+ și Cu^{2+} .

LEGĂTURA CHIMICĂ ȘI PROPRIETĂȚILE SUBSTANȚELOR

F. Teorii ale legăturii chimice

F.1. Metoda legăturilor de valență (M.L.V.)

2-1. Legătura chimică poate fi interpretată cu ajutorul mecanicii cuantice, pe baza ecuației lui Schrödinger scrisă pentru un sistem de mai mulți orbitali care interacționează cuantic. Ecuațiile funcțiilor moleculare (Ψ_{mol}) rezultate sînt greu sau chiar imposibil de soluționat. Pentru a obține funcțiile proprii, se recurge la simplificări. Au fost elaborate numeroase metode de aproximare, cum este aproximația Born-Oppenheimer (se presupune că mișcarea electronilor este mult mai rapidă decît cea a nucleelor), metoda orbitalilor moleculari (M.O.M.), o metodă variațională, în care pentru obținerea funcțiilor aproximative ale orbitalilor moleculari (O.M.) se folosesc funcțiile orbitale ale atomilor care compun molecula. Acestea se însumează algebric, însumare numită combinare liniară a orbitalilor atomici (C.L.O.A.). Coeficienții funcțiilor orbitale atomice, care se consideră parametri variaționali, desemnează cota de contribuție a fiecărei funcții orbitale atomice la funcția moleculară: $\Psi_{mol} = c_a \Psi_a \pm c_b \Psi_b \pm \dots$ (2-1). În M.O.M. se consideră că orbitalii atomici se deformează și se contopesc în moleculă, formînd orbitali moleculari extinși la toate nucleele care compun molecula. O altă metodă de aproximare care folosește de asemenea C.L.O.A. (relația 2-1) este metoda legăturilor de valență (M.L.V.), numită și metoda perechilor de electroni sau metoda legăturilor localizate. Se consideră că formarea legăturii chimice are loc prin suprapunerea orbitalilor atomici nedeformați și cuplarea spinului electronilor de la cei doi atomi, astfel încît densitatea norului electronic crește în spațiul dintre cele două nucleee. Această creștere determină legarea celor două nucleee. M.L.V. este o variantă simplificată a unei alte metode de aproximație numită a „stărilor de spin”. Ea este o metodă simplă, intuitivă, care oferă posibilitatea interpretării a numeroase proprietăți ale moleculelor. Se pot reprezenta astfel legăturile chimice prin suprapunerea O.A.

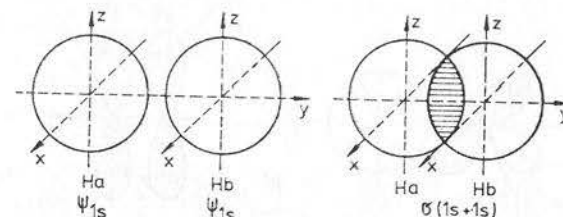


Fig. 13 Formarea legăturii $\sigma 1s$ în molecula H_2 prin suprapunerea O.A. $1s$ (M.L.V.) (ex. 2-1; I)

De exemplu, pentru legătura simplă $\sigma(1s + 1s)$, în molecula H_2 , rezultă imaginea din fig. 13 (zona de suprapunere este hașurată). **I)** Folosind drept model fig. 13, reprezentați formarea următoarelor legături: a) $\sigma(2s + 2s)$; b) $\sigma(1s - 2p_y)$; c) $\sigma(2p_y - 2p_y)$; d) $\sigma(3d_{x^2-y^2} + 3p_y)$; e) $\sigma(3d_{x^2-y^2} + 2p_y)$; f) $\sigma(3d_{z^2} + 3d_{z^2})$. Hașurați zona unde O.A. se suprapun. **II)** În fig. 14 se reprezintă o legătură formată prin suprapunerea a doi O.A. $2p_z$. Spre deosebire de legătura σ la care suprapunerea O.A. se face în spațiul internuclear, la această legătură se suprapun doi lobi ai O.A. $2p_z$, suprapunerea avînd loc într-un plan perpendicular pe cele două nucleee care se unesc. Funcția de undă se anulează în planul care cuprinde nucleele și care devine astfel *plan nodal*. Asemenea legătură se notează π și se formează numai între doi atomi care sînt de acum uniți printr-o legătură σ . Ea reprezintă dubla și tripla legătură sau, în general, legătura multiplă. Folosind modelul din figura 14, reprezentați următoarele legături: a') $\pi(2p_x + 2p_x)$; b') $\pi(3d_{x^2-y^2} + 3p_z)$; c') $\pi(3d_{z^2} + 2p_z)$; d') $\pi(2p_x + 2p_x)$ și $\pi(2p_z + 2p_z)$; e') $\pi(3d_{yz} + 3d_{yz})$. Menționați dacă formarea vreunuia nu este posibilă. **III)** Considerînd cunoscute configurațiile următorilor atomi: N, H, Cl, S, Xe, As, Li, Se, stabiliți care din ei nu poate realiza, în stare fundamentală, legături multiple $\pi p p$. Se va lua drept criteriu simetria orbitalilor de valență.

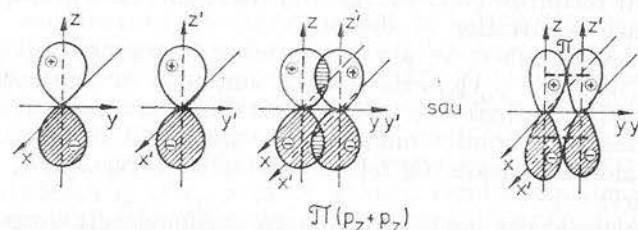


Fig. 14 Formarea legăturii $\pi p p$ prin suprapunerea O.A. p_z cu ambii lobi (M.L.V.) (ex. 2-1; II)

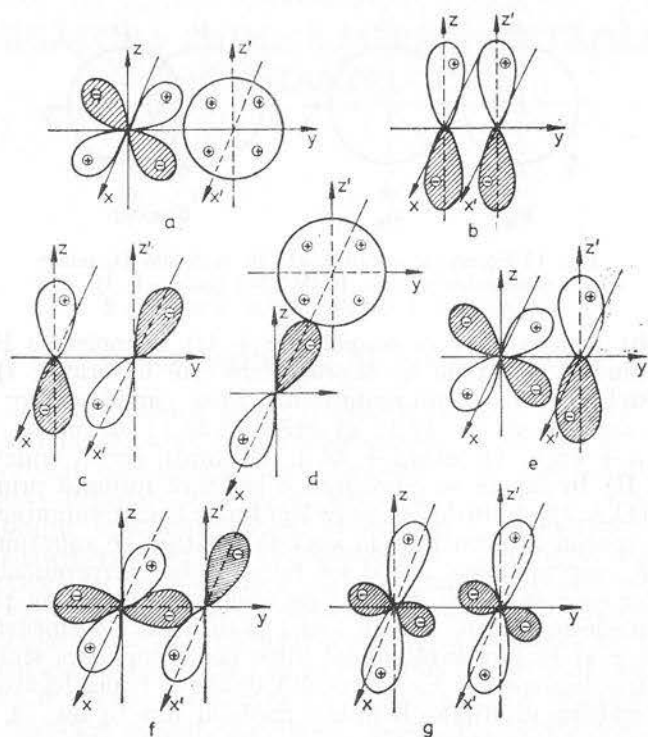


Fig. 15 Poziția reciprocă a O.A. la ciocnirea a doi atomi (ex. 2-1; V)

IV) Printre exemplele date mai jos, recunoașteți moleculele care conțin legătura π : NH_3 , CH_4 , NH_4^+ , CO_2 , SiF_4 , SO_2 , SF_6 , CO , CS_2 , NF_3 , HCN , ICl_3 . V) La ciocnirea unor atomi, orbitalii exteriori au ajuns în aceste poziții reciproce (vezi fig. 15 a-g). Care din ele nu oferă posibilitatea formării legăturilor și de ce?

2-2. Folosind schemele din exercițiul 2-1, reprezentați legăturile în: a) HBr ; b) H_2Se și c) SbH_3 . Pentru simplitate se reprezintă numai O.A. implicați în formarea legăturilor. Stabiliți pentru b și c unghiurile dintre legături, numite unghiuri de valență (U.V.) și explicați de ce au ele valorile indicate. Ce fel de legături se formează, σ , π , sau de ambele feluri?

2-3. Molecula cea mai simplă este cationul dihidrogen monoionizat H_2^+ , urmată apoi, în ordinea complexității, de molecula neutră H_2 . Molecula H_2 poate fi reprezentată schematic ca în fig. 16. Ea

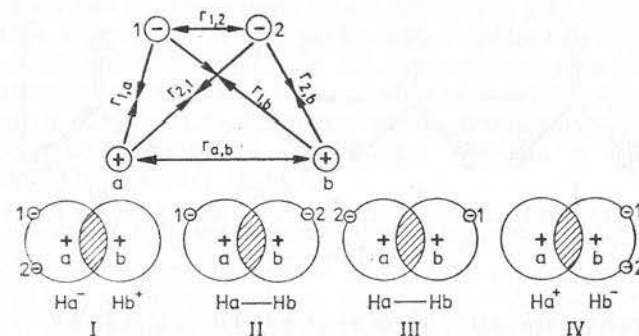


Fig. 16. Reprezentarea schematică (M.L.V.) a moleculei de hidrogen (H_2) (ex. 2-3)

este formată din patru particule: doi protoni și doi electroni care interacționează în șase moduri; prin săgeți se indică atracțiile ($\rightarrow$) și repingerile ($\leftrightarrow$). Ecuația 1-57 scrisă pentru acest sistem de patru particule (în care s-a neglijat mișcarea nucleului) este: $\Psi^{mol} = (\nabla^2 \Psi_a + \nabla^2 \Psi_b) + 2m/\hbar^2 [W - e^2/4\pi\epsilon_0(r_{ab}^{-1} + r_{12}^{-1} - r_{1a}^{-1} - r_{2a}^{-1} - r_{1b}^{-1} - r_{2b}^{-1})] \cdot \Psi = 0$ (1-57). Pentru o asemenea ecuație nu se pot obține soluții exacte și se recurge la metoda aproximațiilor. Aproximația în M.L.V. presupune că legătura H-H poate exista în patru stări limită, descrise prin patru structuri limită, numite și structuri canonice (fig. 16). Fiecare din ele reprezintă un model simplificat al moleculei de hidrogen. Fiecare structură este descrisă de o funcție de undă corespunzătoare. Prin însumarea funcțiilor de undă ale structurilor limită, numită rezonanță, rezultă funcția de undă moleculară: $c_a^2 \Psi_a^2 + c_a \Psi_a c_b \Psi_b + c_b \Psi_a c_a \Psi_b + c_b^2 \Psi_b^2 = (c_a \Psi_a + c_b \Psi_b)^2 = \Psi^{2mol}$ (relația 2-1'). Relația 2-1' dă densitatea de probabilitate în jurul celor două nuclee în molecula de hidrogen, în funcție de orbitalii atomici Ψ_a și Ψ_b , prin C.L.O.A. Astfel, în cadrul M.L.V., C.L.O.A. se realizează prin însumarea (rezonanța sau combinarea liniară) a funcțiilor de undă a structurilor limită. Pentru fiecare legătură se stabilesc patru structuri limită (S.L.). Funcțiile Ψ_{II} și Ψ_{III} exprimă componenta „covalentă pură” a legăturii și se rezolvă prin integrala de suprapunere sau de acoperire, S. Coeficienții c_a și c_b ilustrează spinii opuși ai celor doi electroni. Funcțiile Ψ_I și Ψ_{IV} reprezintă structurile limită „ionice”, care se soluționează prin integrala de schimb. Fiecare structură limită are un conținut energetic mai bogat decât structura de rezonanță și contribuie la aceasta cu o „ponderare” desemnată prin coeficienții c_a și c_b , a căror valoare rezultă din condițiile de normare a funcției de undă moleculare; pentru molecula de hidrogen condiția de normare este: $c_a^2 + c_b^2 = 1$, dar $c_a = c_b$ și deci $c_a = c_b = 1/\sqrt{2}$.

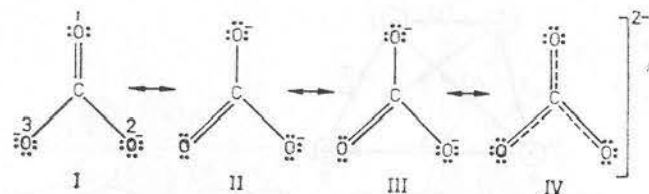


Fig. 17 Structurile limită reprezentative (M.L.V.) pentru CO_3^{2-} (ex. 2-4)

Funcția moleculară este $\Psi_{\text{mol}} = (1/\sqrt{2}) \Psi_a + (1/\sqrt{2}) \Psi_b$ și densitatea de probabilitate $\Psi_{\text{mol}}^2 = [(1/\sqrt{2}) \Psi_a + (1/\sqrt{2}) \Psi_b]^2$. Pentru cele patru structuri limită rezultă: $\Psi_{\text{mol}} = \Psi_{\text{I}} + \Psi_{\text{II}} + \Psi_{\text{III}} + \Psi_{\text{IV}} = (1/2) \Psi_a^2 + \Psi_a \Psi_b + (1/2) \Psi_b^2$. Calculați câte structuri limită prevede M.L.V. pentru următoarele cazuri: a) două legături σ ; b) o legătură σ și o legătură π ; c) două legături π ; d) legăturile în CH_4 ; e) legăturile în CO_2 ($\text{O} = \text{C} = \text{O}$).

2-4. Unele legături π nu pot fi localizate la două nuclee, ele aparținând concomitent mai multor sau tuturor nucleelor ce compun molecula. Ele se numesc legături π delocalizate. De exemplu, în cazul anionului carbonat (CO_3^{2-} , fig. 17), dubla legătură nu poate fi localizată, deoarece dovezi experimentale au arătat că toate cele trei legături carbon-oxygen sînt echivalente, deci o legătură π se repartizează uniform la trei legături σ , formînd cîte o treime de legătură π . În M.L.V. asemenea situații se reprezintă prin structurile limită cele mai reprezentative (I-III) precum și prin structura unică (IV), fig. 17. Primele trei structuri reprezintă stări fictive, extreme a repartițiilor posibile ale electronilor în anionul carbonat. Asemenea molecule se numesc și hibrizi de rezonanță sau mezomeri. Speciile moleculare indicate mai jos conțin legături π . Recunoașteți pe cele în care legătura π este delocalizată: a) N_2 ; b) C_2H_2 ; c) HCO_3^- ; d) O_3 ; e) HNO_2 ; f) N_2O ; g) SO_2 ; h) NO_2 ; i) SO_3^{2-} ; k) H_2SO_3 ; l) COF_2 .

2-5. Speciile moleculare date mai jos conțin legătură π delocalizată. Stabiliți numărul de legături delocalizate și numărul de nuclee la care se delocalizează fiecare legătură, pentru: a) O_3 ; b) CO_3^{2-} ; c) HCO_3^- ; d) NO_3^- ; e) HNO_3 ; f) ClO_4^- ; g) SO_4^{2-} ; h) C_6H_6 ; i) $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$; j) C_{10}H_8 (naftalină); k) $(\text{CN})_2$; l) N_2O ; m) HN_3 ; n) NO_2Cl .

2-6. Pentru stabilirea numărului de structuri limită, sau canonice, liniar independente, în cazul legăturilor π delocalizate, se poate aplica un procedeu practic foarte simplu (construcția grafică a lui Rumer): pe un cerc se așază atîtea puncte, cîți atomi participă la sistemul de legături π delocalizate (indiferent de ordinea așezării acestor atomi în

moleculă). Punctele se unesc două cîte două în așa fel, ca liniile să nu se intersecteze. Operația se repetă pînă cînd se epuizează toate posibilitățile. Se obține astfel un sistem de S.L. pentru care funcțiile asociate îndeplinesc condiția cerută (să fie liniar independente între ele). Aplicînd acest procedeu, determinați (și reprezentați) principalele S.L. pentru următoarele specii moleculare care conțin legătură π delocalizată: a) NO_3^- ; b) N_2O_4 ; c) C_6H_6 ; d) $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$.

2-7. La sistemele în care legăturile π delocalizate cuprind un număr mai mare de atomi, numărul S.L. crește foarte mult. Pentru N electroni din sistemul legăturilor π delocalizate, în care N neapărat este un număr par, numărul S.L. se poate calcula cu relația $\text{S.L.} = N!/(N/2)! (N/2+1)!$ (relația 2-2). Aplicați acest calcul la $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ (borazol sau benzen anorganic) și reprezentați S.L. posibile, folosind pentru stabilirea lor metoda dată în exercițiul 2-6. Repetați operația și pentru naftalină (C_{10}H_8).

2-8. Multiplicitatea legăturii influențează distanța internucleară r , și anume, fiecare legătură π determină scurtarea acestei distanțe. Se dau lungimile legăturilor carbon-carbon în etan ($1,54 \times 10^{-10}$ m), etenă ($1,32 \times 10^{-10}$ m) și acetilenă ($1,21 \times 10^{-10}$ m). Determinați, cu aproximație, lungimea legăturii în benzen. Comparați valoarea calculată cu cea experimentală ($1,40 \times 10^{-10}$ m). Calculați, în prealabil, multiplicitatea legăturii carbon-carbon în benzen.

2-9. În M.L.V., formarea legăturii se explică prin cuplarea spinilor electronilor de la doi atomi. Cînd atomii nu posedă electroni necuplați, sau au prea puțini asemenea electroni în stare fundamentală, M.L.V. presupune că, în momentul formării legăturii, atomul poate trece într-o stare excitată, „stare de valență”, prin care poate dobîndi electroni necuplați. Aceasta presupune combinarea liniară a mai multor orbitali din stratul de valență al atomului, rezultînd, în final, orbitali de egală energie (degenerați), ocupați cu cîte un electron necuplat de spin paralel, sau cu perechi de electroni cuplați. Acești orbitali se numesc hibrizi sau hibridizați (O.H.); vezi și capitolul I, paragraful E. Ați putea explica și reprezenta, pe baza celor expuse și luînd ca model orbitalii reprezentați în exercițiul 1-98, formarea legăturilor în BeCl_2 , considerînd cunoscută configurația electronică a Be? Reprezentați schematic variația energiei orbitalilor la formarea legăturilor prin O.H.

2-10. Cum ați putea explica prin M.L.V. covalența trei la atomul de bor, care, în stare fundamentală, are un singur electron necuplat, $2p^1$ (vezi și exercițiul 2-9). Reprezentați schematic modificările energetice și geometrice ale orbitalilor exteriori ai borului, cînd acesta formează legături chimice cu trei parteneri.

2-11. Reprezentați următoarele legături care se formează prin O.H.: a) patru legături $\sigma(2sp^3+1s)$ în CH_4 ; b) două legături $\sigma(2sp-3p)$

în BeCl_2 ; c) șase legături $\sigma(3sp^3d^2-2p)$ în SF_6 ; d) trei legături $\sigma(2sp^2-2p)$ în BF_3 ; e) cinci legături $\sigma(3sp^3d-3p)$ în PCl_5 .

2-12. Indicați răspunsul corect (prin da sau nu), la următoarele întrebări: a) pot exista O.H. purtători de perechi de electroni neparticipanți la legătură? b) pot coexista în același strat (de valență) al atomilor O.H. și O.A. nehibridizați? c) O.H. rezultați prin combinarea orbitalilor s cu orbitali p pot forma legături π ? d) se pot combina pentru a forma O.H. orbitali atomici cu densități electronice diferite, respectiv orbitali cu o pereche de electroni cuplați, orbitali cu un electron și orbitali liberi de electroni? e) pot rezulta în urma combinării liniare O.H. liberi, adică nepopulați cu electroni? Dați câte un exemplu pentru fiecare caz posibil.

2-13. Recunoașteți tipul de hibridizare al O.A. în următoarele specii moleculare: a) P în PH_4^+ (tetraedrică); b) Te în Te(OH)_6 (octaedrică); c) As în AsF_5 (bipiramidă pentagonală); d) C în CCl_4 (tetraedrică); e) S în SF_6 (octaedrică); f) B în BF_3 (plană); g) Si în H_4SiO_4 (tetraedrică); h) I în IF_7 (bipiramidă pentagonală). În paranteză s-a trecut forma moleculei, care se determină experimental. Deducția teoretică a formei optime nu este posibilă din cauza dificultăților mari de calcul.

2-14. Numeroase combinații anorganice au în stările condensate (lichidă și solidă) o structură macromoleculară. Identificați tipul de hibridizare al atomilor în următorii polimeri anorganici reprezentați în fig. 18: a) Si în tetrasilicat (fig. 18 a); b) B în tetraboran (18 b);

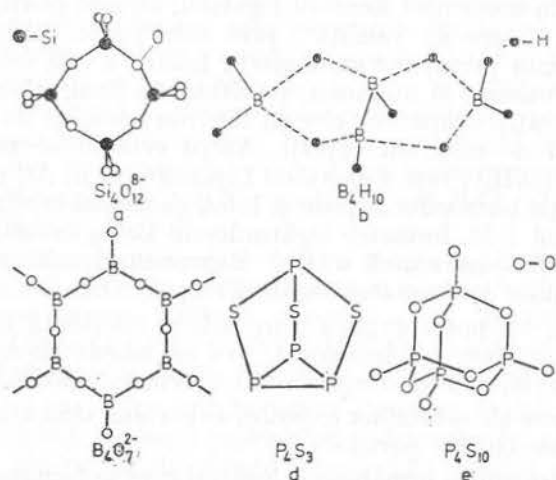
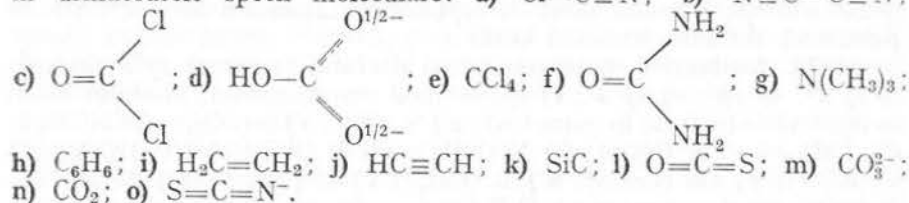


Fig. 18 Polimeri anorganici (ex. 2-14)

c) B în tetraborat de sodiu sau borax (18 c); d) P și S în trisulfură de tetrafosfor (18 d); e) P în pentaoxid de fosfor (18 e). Menționați direcțiile O.H. în jurul fiecărui nucleu.

2-15. Cu foarte mici excepții, legăturile σ ale carbonului se pot interpreta numai cu O.H. Orbitalul $2s$ hibridizează întotdeauna. Orbitalii p pot hibridiza parțial rezultând O.H. sp , sp^2 sau sp^3 . a) Reprezentați diagramele energiei relative a orbitalilor carbonului în cele trei tipuri de hibridizare, precum și direcțiile în care O.H. se dirijează în jurul nucleului. b) Dați explicații, de ce atomul de carbon formează legături de preferință prin O.H.

2-16. Recunoașteți tipul de hibridizare al orbitalilor carbonului în următoarele specii moleculare: a) $\text{Cl}-\text{C}\equiv\text{N}$; b) $\text{N}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$;



2-17. Stabiliți și reprezentați cele patru S.L. pentru dubla legătură din configurația acidului carbonic, în care atomul de carbon este hibridizat sp^2 .

2-18. În cazul hibridizării sp și sp^2 , la atomul de carbon rămân orbitali nehibridizați (p_x și p_y la hibridizarea sp , iar p_x la sp^2), care sînt populați cu câte un electron necuplat, cu spin paralel. Asemenea orbitali monoelectronici conferă atomului instabilitate. Determinați în câte moduri se stabilizează moleculele avînd atomul de carbon hibridizat sp și sp^2 analizînd următoarele specii moleculare: a) C_2H_4 ; b) CS_2 ; c) C_6H_6 ; d) HCN ; e) COCl_2 ; f) CO_3^{2-} ; g) C_2H_2 .

2-19. După realizarea legăturilor σ , în numeroase cazuri mai rămîn disponibili în stratul de valență al atomilor electroni necuplați sau perechi de electroni neparticipanți la legătura σ . Analizați modul în care se aranjează în stratul de valență al atomului central perechile de electroni care nu participă la formarea legăturilor, pe exemplul următoarelor specii moleculare: a) $\text{F}_3\text{B:NH}_3$; b) H_2CO_3 ; c) HCO_3^- ; d) CO_3^{2-} ; e) BF_3 ; f) HCN .

2-20. Iodul, care are în stare fundamentală numai un singur electron necuplat, formează o heptafluorură (IF_7), iar telurul, vecinul lui în perioadă, care are doi electroni necuplați în stare fundamentală, formează o hexafluorură (TeF_6). Cum se explică? Reprezentați configurațiile celor două fluoruri.

2-21. Apa și hidrogenul sulfurat sînt două hidruri cu formule moleculare analoage (EH_2). Totuși la apă unghiul de valență $\widehat{\text{HÔH}}$ este de

104,5° pe cînd la hidrogenul sulfurat $\widehat{\text{HSH}} = 92^\circ$. a) Care este valoarea normală a unghiului de valență și de ce diferă ele? b) Calculați distanța H-H în apă și în hidrogenul sulfurat, precum și distanța H-H care ar exista în apă, dacă legăturile ar fi la fel ca în hidrogenul sulfurat. Lungimea covalenței $\text{OH} = 0,96 \times 10^{-10}$ m și $\text{SH} = 1,33 \times 10^{-10}$ m. Discuțați cauzele comportării diferite a elementelor în cele două hidruri.

2-22. Reprezentați configurația electronică a atomilor în combinațiile lor: a) S în SF_6 ; b) S în SCl_4 ; c) S în H_2S ; d) P în PF_5 ; e) P în PCl_3 ; f) P în PH_3 ; g) I în IF_7 ; h) I în ICl_2 ; i) Xe în XeF_6 ; j) Xe în XeF_4 . Luați ca model următoarele exemple: C în CH_4 ; $\text{C} = [\text{He}] (\text{sp}^3)^8$; N în NH_3 ; $\text{N} = [\text{He}] (\text{sp}^3)^8$ etc. În paranteză pătrată s-a notat simbolul gazului inert corespunzător „miezului atomic”, iar în paranteză rotundă simbolul O.H.

2-23. Atribuiți următoarele tipuri de hibridizare: a) sp^3d ; b) sp^3 ; c) sp^3d^2 ; d) sp^2 ; e) sp^3d^3 ; f) sp , în mod corespunzător, atomilor aflați în moleculele indicate în paranteză: a') S (SF_6); b') S (SO_3); c') Cl (ClO_4^-); d') I (IF_7); e') N (NO_3^-); f') N (NH_4^+); g') P (PCl_5); h') C (HCO_3^-); i') C (HCN); j') Ge (GeCl_4); k') B (BH_4^-); l') B (BO_3^{3-}); m') Be (BeCl_2). Determinați degenerescența O.H. pentru fiecare caz.

2-24. Elementele perioadei a treia nu formează legături π stabile cu orbitalii p , deoarece, raza lor atomică fiind mare și legătura σ lungă, nu permit suprapunerea suficientă a orbitalilor $3p$ pentru formarea legăturilor π stabile. De aceea, la aceste elemente, legătura multiplă se formează de obicei cu orbitalii d care sînt mai extinși în spațiu. Analizați legăturile în următoarele specii moleculare: a) SiO_4^{4-} ; b) PO_4^{3-} ; c) SO_4^{2-} ; d) ClO_4^- . Precizați felul legăturilor π care se formează în fiecare caz.

2-25. Reprezentați forma și orientarea orbitalilor atomului central la formarea legăturilor σ și π în oxoanionii elementelor perioadei a treia (exercițiul 2-24). Determinați grafic care din orbitalii d se suprapun cu orbitalii p ai oxigenului pentru realizarea legăturilor π .

2-26. Noțiunea clasică de „valență” desemnează „capacitatea de combinare” a elementelor raportată la un element a cărui capacitate de combinare este egală cu unu (hidrogen, fluor, clor etc.) sau cu doi (oxigenul). I) Calculați valența elementelor în combinațiile lor cu fluorul și deduceți o regulă generală privind variația în sistemul periodic a valenței maxime a elementelor față de fluor (respectiv a valenței „pozitive”, fluorul fiind cel mai electronegativ element). Considerați următoarele combinații: a) KF; b) CaF_2 ; c) ScF_3 ; d) TiF_4 ; e) NbF_5 ; f) MoF_6 ; g) ReF_7 ; h) OsF_8 ; i) CuF ; j) ZnF_2 ; k) GaF_3 ; l) SiF_4 ; m) PF_5 ; n) SF_6 ; o) IF_7 și un al doilea șir: p) CuF_2 ; r) AuF_3 ; s) NF_3 ; t) OF_2 ; u) FeF_3 . II) Teoria clasică a valenței a fost dezvoltată în cadrul teoriilor electronice a lui Kossel (teoria electronică a legăturii ionice) și a lui Lewis

(teoria electronică a legăturii covalente) care au raportat-o la numărul de electroni implicați în formarea legăturii chimice. În teoria lui Kossel, valența ionică sau electrovalența desemnează numărul de electroni alipiți sau pierduți de un atom cînd el devine component al unei combinații ionice. Stabiliți electrovalența elementelor în următoarele combinații considerate ionice în teoria lui Kossel: a) Fe_2O_3 ; b) CaH_2 ; c) Al_4C_3 ; d) Mg_2Si ; e) $\text{I}(\text{IO}_3)_3$; f) BN; g) SiC. III) Numai un număr redus de combinații se pretează la interpretarea valenței prin teoria lui Kossel. Mai numeroase sînt cele care corespund formulării lui Lewis, după care valența în combinațiile chimice moleculare, sau covalența elementelor, este dată de numărul împerecherilor de spin. Lewis a considerat, în mod eronat, că numărul maxim de electroni către care tinde configurația exterioară a unui element este opt, realizîndu-se astfel octetul caracteristic gazelor inerte. Stabiliți, cu ajutorul exemplelor date la punctul I, dacă această regulă a „octetului” a lui Lewis este sau nu este universal valabilă. IV) În M.L.V., covalența elementelor se consideră, ca și în teoria electronică a lui Lewis, ca fiind egală cu numărul de legături prin perechi de electroni pe care un atom îl poate realiza cu unul sau mai mulți parteneri. Spre deosebire de teoria lui Lewis, în M.L.V., numărul acestor legături este nelimitat și depinde de numărul electronilor pe care elementul îl poate folosi la formarea perechilor de electroni de legătură, în stare fundamentală sau hibridizată a orbitalilor săi din stratul de valență. Determinați prin M.L.V. covalența elementelor în următoarele specii moleculare: a) O în H_3O^+ ; b) N în NH_4^+ ; c) S în SO_2Cl_2 ; d) Br în BrF_3 ; e) P în PCl_5 ; f) C în CO_2 ; g) C în CO_3^{2-} ; h) N în NO_3^- ; i) N în HCN ; j) Te în $\text{Te}(\text{OH})_6$; k) I în HIO_3 . V) În numeroase combinații nu se poate stabili cu precizie covalența elementelor. De exemplu în cazul SO_3 (fig. 19), covalența este fie patru, fie șase. Asemenea exemple sînt numeroase. Se recurge la alte moduri de exprimare a capacității de combinare, și anume prin numărul de coordinație (numărul atomilor legați nemijlocit de atomul considerat) și prin numărul de oxidare, reprezentînd sarcina electrică stabilită algebric, pe care ar dobîndi-o atomul elementului dacă electronii fiecărei legături la acest atom ar fi atribuiți atomului mai electronegativ. Determinați numărul de coordinație (N.C.) și numărul de oxidare (N.O.) al elementului central în combinația indicată în paranteză: a) Cl (HClO_3); b) Mn (H_2MnO_4);

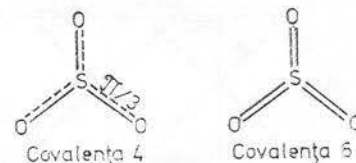


Fig. 19 Două structuri posibile pentru monomerul SO_3 (ex. 2-25; V)

c) B (BF_3); d) P ($\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$); e) Cr ($\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$); f) C (C_6H_6); g) P (P_4O_{10}); h) S (H_2SO_4); i) I (H_5IO_6); j) P (PH_4^+); k) S (H_2S); l) Ni în $\text{Ni}(\text{CO})_4$.

2-27. În șirul de molecule date mai jos recunoașteți pe cele în care atomii au structuri „transargonidice“, adică depășesc octetul pe stratul de valență, infirmind teoria „octetului“ a lui Lewis: a) LiH ; b) IF_7 ; c) SeF_6 ; d) AsCl_3 ; e) PF_5 ; f) AlF_6^{3-} ; g) SbCl_6^- ; h) Cl_2O_7 ; i) MoF_6 ; j) P_4O_{10} ; k) OsO_4 ; l) Al_2O_3 .

2-28. O anumită categorie de combinații se caracterizează prin aceea că unii atomi nu dobîndesc configurație de octet, ci rămîn cu un număr mai mic de electroni în stratul lor de valență. Asemenea combinații se numesc deficitare în electroni. Pentru a-și stabili configurația ele fie se dimerizează, fie se polimerizează, fie adăunează compuși care posedă perechi de electroni neparticipanți, sau formează duble legături (legături π). Dimerizarea și polimerizarea se fac prin legături σ delocalizate, numite și „punți“, adică legături în care trei (sau mai multe nuclee) sînt unite printr-o singură pereche de electroni. Ele sînt legături σ trisau policentrice, în care numărul perechilor de electroni de legătură este mai mic decît numărul legăturilor realizate. De exemplu, în diboran (fig. 20) există două asemenea legături (reprezentate în planul hîrtiei) — două punți de hidrogen. I) Recunoașteți, printre următoarele exemple, pe cele care conțin legături σ delocalizate la trei centre (punți de hidrogen sau de alți atomi): a) $(\text{BeH}_2)_n$; b) Al_2Cl_6 ; c) N_2H_4 ; d) Ga_2Br_6 ; e) $(\text{BeCl}_2)_n$; f) CaCl_2 ; g) BH_4^- ; h) $(\text{AlH}_3)_n$. II) Moleculele deficitare în electroni realizează legături coordinative cu specii moleculare sau atomice care au perechi de electroni neparticipanți la legătură (vezi și exercițiul 2-19 și paragraful B). Legătura coordinativă se întîlnește nu numai la moleculele deficitare în electroni, ea este în general foarte răspîndită. Aici ea reprezintă o modalitate de reducere a deficitului de electroni. Rezultă fie aducți (combinații complexe neionice rezultate prin unirea a două molecule printr-o legătură coordinativă), fie ioni complecși. Recunoașteți, printre exemplele date, combinațiile deficitare în electroni, stabilizate prin formare de legătură coordinativă: a) BH_4^- ; b) NH_4^+ ; c) I_3Ga ; d) $\text{H}_3\text{B}:\text{CO}$; e) $\text{F}_3\text{B}:\text{NH}_3$; f) AlH_4^- ; g) PCl_6^- ; h) AlCl_4^- ; i) SiF_4 ; j) GaH_4^- ; k) PH_4^+ ; l) FeCl_4^- . III) O a treia posibilitate de stabilizare a moleculelor deficitare în electroni este formarea unor legături

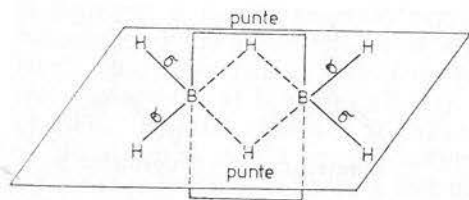


Fig. 20 Molecula de diboran (ex. 2-28)

coordinative π cu perechi de electroni neparticipanți de la parteneri, legătura numită și dativă sau de retro-donare. De exemplu în BF_3 (vezi exercițiul 2-19). Recunoașteți printre exemplele date pe cele care s-au stabilizat prin legătură dativă: a) BCl_3 ; b) Al_2Br_6 ; c) BH_4^- ; d) Ga_2I_6 ; e) CO ; f) SO_2 .

F.2. Metoda orbitalilor moleculari (M.O.M.)

2-29. Metoda orbitalilor moleculari (M.O.M.) este una dintre cele mai frecvent folosite metode de aproximare a funcției de undă moleculare. Ca și în M.L.V. (vezi exercițiul 2-1) și în M.O.M. se folosește C.L.O.A., dar se consideră că funcțiile O.M. rezultate prin C.L.O.A. sînt scindate (despicate) în două nivele ale stării fundamentale moleculare: un nivel de joasă energie, favorabil din punct de vedere energetic formării legăturii, numit O.M. de legătură sau liant (O.M.L.) și un nivel de energie înaltă, corespunzător unei stări excitate a cărui populare cu electroni duce la slăbirea sau la ruperea (disocierea) legăturii și se numește O.M. de antilegătură sau antiliant (O.M.A.). Vezi fig. 21. Deci din doi O.A. rezultă doi O.M., unul de joasă energie, O.M. liant a cărui funcție de undă rezultă prin însumarea funcțiilor de undă orbitale atomice Ψ_{mol} (O.M.L.) = $c_a\Psi_a + c_b\Psi_b + \dots$ și un O.M. de energie înaltă, orbitalul antiliant,

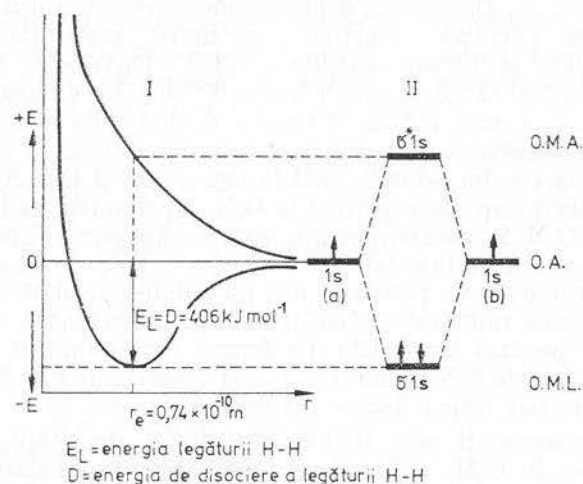


Fig. 21 Diagrama variației energiei la formarea moleculei H_2 din 2 H (I) și energia relativă a O.M. formați (II) (ex. 2-29)

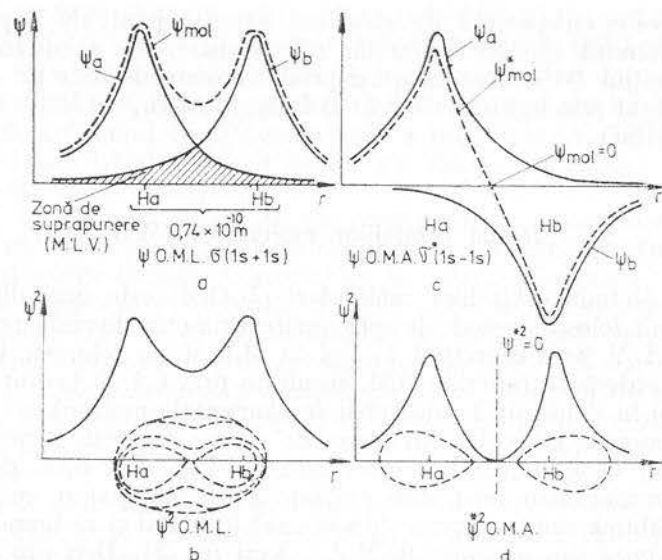
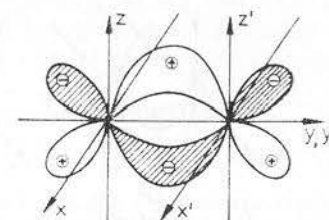


Fig. 22 Distribuția radială a lui Ψ_{mol} (a), Ψ^*_{mol} (b), Ψ^2_{mol} (c) și Ψ^2_{mol} (d) în molecula H₂ (ex. 2-29)

ca diferență a funcțiilor de undă orbitale atomice: Ψ^*_{mol} (O.M.A.) = $c_a \Psi_a - c_b \Psi_b \dots$. Distribuția densității electronice în jurul nucleelor se determină cu pătratul funcției de undă moleculare $\Psi^2_{mol} = (c_a \Psi_a + c_b \Psi_b)^2$ și $\Psi^{*2}_{mol} = (c_a \Psi_a - c_b \Psi_b)^2$. Distribuția radială a lui Ψ_{mol} și Ψ^*_{mol} (fig. 22 a,c) și a lui Ψ^2_{mol} și Ψ^{*2}_{mol} (fig. 22 b, d) indică existența la O.M.A. a unui P.N.E., $\Psi^*_{mol} = 0$, când $c_a \Psi_a = c_b \Psi_b$ și funcția moleculară se anulează. Rezultă o distribuție diferită a densității de probabilitate în cei doi orbitali, O.M.L. (fig. 22 b) și O.M.A. (fig. 22 d). O asemenea distribuție se repetă și la O.M. cu simetrie mai complicată. Întotdeauna O.M.A. conțin planuri nodale. Numărul P.N. al O.M.A. este mai mare cu o unitate față de P.N. din O.M.L. Întocmiți un tabel cu toate tipurile de O.M. prevăzuți a fi posibili în cadrul M.O.M. menționând: 1) valoarea numărului cuantic orbital molecular λ care-i caracterizează din punctul de vedere ale formei (corespondent cu l pentru O.A.); 2) numărul de P.N.E. ale O.M.L.; 3) numărul de P.N.E. ale O.M.A. și 4) O.A. care pot forma fiecare tip de O.M.

2-30. Reprezentați prin M.O.M. distribuția densității de probabilitate maxime, în O.M., adică forma orbitalilor moleculari (O.M.A. și O.M.L.) rezultați prin contopirea următorilor O.A.: a) 2s cu 2s; b) 2s cu $2p_y$; c) $2p_y$ cu $2p_y$ (cu câte un lob); d) $2p_z$ cu $2p_z$ (cu ambii

Fig. 23 Un O.M.L. (ex. 2-31)



lobi); e) $2p_y$ cu $3d_{xz-yz}$ (cu câte un lob); f) $3d_{yz}$ cu $3p_z$ (cu câte doi lobii); g) $3d_{xz-yz}$ cu $3d_{xz-yz}$ (cu câte un lob); h) $3d_{yz}$ cu $3d_{yz}$ (cu câte doi lobii); i) $3d_{xz}$ cu $3d_{xz}$ (cu câte patru lobii); j) $3d_{z^2}$ cu $3d_{z^2}$ (cu toți lobii). Contopirea se face pe direcția axei Oy. Denumiți fiecare O.M. rezultat. Comparați cu reprezentările din M.L.V.

2-31. Un O.M.L. are forma din fig. 23. a) Ce formă are O.M.A.? b) Cum se notează simbolic cei doi O.M.?

2-32. Un O.M.A. are forma din fig. 24. a) Cum arată O.M.L.? b) Cum se notează cei doi O.M.? c) Care elemente formează asemenea O.M.?

2-33. În concepția M.O.M., orbitalii moleculari, ca și cei atomici conțin suprafețe nodale interioare (S.N.I.) și planuri nodale exterioare ale O.A. și ale O.M. (P.N.). Determinați câte S.N.I. și P.N. are fiecare din următorii O.M.L. și O.M.A. rezultați prin contopirea O.A. menționați în paranteză: a) σ (ns cu n's); b) σ (ns cu np); c) σ (np cu n'p); d) σ (np cu nd); e) π (np cu n'p); f) π (np cu nd); g) π (nd cu n'd); h) δ (nd - n'd). În care $n \neq n'$.

2-34. În M.O.M. se acceptă ideea formării legăturilor σ cu O.H., dacă aceștia se consideră ca fiind bicentrice. Reprezentați O.M. rezultați prin contopirea a doi O.H. sp cu câte un orbital: a) 1s; b) 2p, de-a lungul axei Oy, la formarea O.M. σ bicentrice.

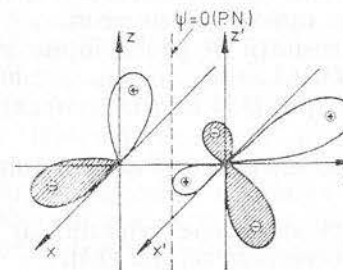


Fig. 24 Un O.M.A. (ex. 2-32)

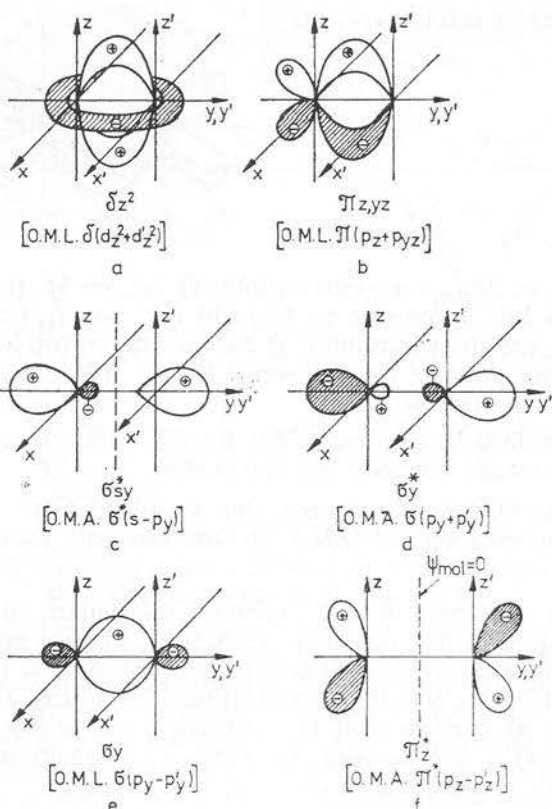


Fig. 25 Reprezentarea unor O.M.L. și O.M.A. (M.O.M.)
(ex. 2-35)

2-35. În reprezentarea prin M.O.M. și notarea unor O.M. (vezi fig. 25) s-au strecurat erori. Găsiți și indicați aceste erori.

2-36. Reprezentați distribuția densității de probabilitate în următorii orbitali moleculari bicentrici: a) O.M.L. $\sigma(d_{x^2-y^2} + d_{x^2-y^2})$; b) O.M.A. $\sigma^*(2p_y + 3p_y)$; c) O.M.A. $\pi^*(d_{yz} - p_z)$; d) O.M.L. $\sigma(1s + 3s)$; e) O.M.A. $\pi^*(d_{yz} + d_{yz})$.

2-37. Cu doi orbitali $4f_z$ (vezi fig. 72) încercați să construiți grafic un O.M.L. $\phi(4f_z + 4f_z)$.

2-38. Reprezentați în coordonate carteziene orbitalii: a) $\delta(d_{xz} + d_{xz})$ și b) $\pi(d_{xz} + d_{xz})$. Prin ce se deosebesc cei doi O.M.?

2-39. Considerînd că în molecula CO_2 există doi O.M.L.B. $\sigma[2s\phi(\text{C}) + 2p(\text{O})]$ și doi O.M.L.B. $\pi[2p(\text{C}) + 2p(\text{O})]$, reprezentați schematic prin M.O.M. orbitalii moleculari în CO_2 și comparați cu reprezentarea din M.L.V.

2-40. Pot forma doi atomi, concomitent cu o legătură $\sigma(p_y - p_y)$, o legătură: a) $\pi(p_x - p_x)$; b) $\sigma(p_x - p_x)$; c) $\pi(p_z + p_z)$? Reprezentați și discutați fiecare caz.

2-41. Prin contopirea O.A. d pot rezulta mai multe tipuri de O.M. în funcție de orientarea reciprocă a lobilor O.A. Reprezentați, prin M.O.M., toate tipurile de O.M. care rezultă prin contopirea a doi orbitali $3d$ de la doi atomi. În total, câți O.M. rezultă?

2-42. Reprezentați schematic prin M.L.V. și prin M.O.M. orbitalii care contribuie la formarea legăturilor în molecula de HgCl_2 .

2-43. În moleculele diatomice izoelectronice N_2 și CO există câte o triplă legătură. Reprezentați prin M.L.V. și M.O.M. orbitalii în cele două molecule. Se neglijează orbitalii care nu sînt direct implicați în legături.

2-44. Care este specia moleculară cea mai simplă? Ce fel de legătură unește atomii între ei?

2-45. În cationul H_2^+ , distanța dintre protoni este de $1,06 \times 10^{-10}$ m. Determinați: a) în care din următoarele specii moleculare H_2 , H_2^- , H_2^{2-} , distanța internucleară este aceeași și de ce? b) care dintre speciile de la punctul a nu poate avea o existență reală? c) prin ce diferă, în termenii M.O.M., H_2^+ și H_2 și ce consecințe decurg din aceste deosebiri?

2-46. Care dintre următoarele specii moleculare poate avea o existență reală: a) HeH ; b) He_2 ; c) He_2^+ ; d) H_2He ; e) Ne_2 ; f) NeBe ; g) Be_2^+ ; h) Ne_2^+ ? Motivați răspunsul.

2-47. În concepția M.O.M., O.M. se caracterizează ca și O.A. prin numere cuantice care le determină extinderea (n), forma (λ) și ordinul degenerării în absența câmpului perturbator (m). De asemenea, succesiunea energetică a O.M. și popularea lor cu electroni urmează aceleași reguli ca și la O.A. Analizați și răspundeți: a) câte tipuri distincte de O.M. există, care sînt și ce număr cuantic îi caracterizează? b) câți electroni pot popula fiecare tip de O.M.? c) prin contopirea căror O.A. rezultă fiecare tip de O.M.? d) care este forma fiecărui O.M.? Reprezentați-le; e) câte P.N.E. moleculare și atomice conține fiecare tip de O.M.? f) determinați succesiunea energiei O.M. în funcție de numerele cuantice caracteristice n , λ și m pentru valorile lui n cuprinse între unu și patru (întocmiți un tabel); g) în cazul elementelor din perioada a doua care au stratul de valență format din orbitalii $2s$ și $2p$, ce fel de O.M. conțin moleculele diatomice, homonucleare (scrieți simbolurile O.M.); h) care este succesiunea populării cu electroni a O.M. în moleculele homonucleare diatomice ale elementelor perioadei a doua? i) care

este succesiunea energetică a O.M. în moleculele homonucleare, diatomice ale elementelor perioadei a treia? La răspunsul pentru punctele h și i întocmiți diagrama succesiunii energetice a orbitalilor moleculari după modelul din fig. 21; j) câți O.M. de nelegătură (O.M.N.) conțin moleculele de azot, de neon și de beriliu? Ce concluzii se desprind? Prin O.M.N. se înțeleg O.M. rezultați prin popularea cu același număr de electroni a O.M.L. și O.M.A., când O.L. = 0.

2-48. Demonstrați, pe exemplul moleculei de oxigen O_2 , faptul că în cadrul M.O.M. popularea cu electroni a O.M. se face după aceleași reguli ca și popularea cu electroni a O.A. Folosiți diagrama energiei relative a O.M. (fig. 123). Determinați câți O.M.L., câți O.M.A. și câți O.M.N. sînt populați cu electroni în molecula O_2 ; care este multiplicitatea legăturii; cu care O.M. se realizează legătura?

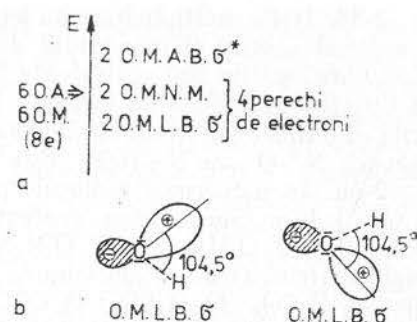
2-49. Se știe că în M.O.M. se consideră că O.A. aflați în câmpul mai multor nuclee se contopesc între ei formînd O.M. bi- sau policentrici, după numărul nucleelor participante, indiferent dacă sînt sau nu populați cu electroni. Popularea cu electroni se face după aceleași reguli ca și la orbitalii atomici. Reprezentînd configurația electronică a O.M. în moleculele diatomice homonucleare ale elementelor perioadei a doua: Li_2 , Be_2 , B_2 , C_2 , N_2 , O_2 , F_2 , Ne_2 și popularea lor cu electroni, a) calculați pentru fiecare caz ordinul de legătură O.L. sau multiplicitatea legăturii și determinați care molecule nu pot avea o existență reală; b) determinați care este molecula cea mai stabilă. Stabiliți: c) care molecule sînt paramagnetice; d) care molecule prin ionizare devin mai stabile; e) cu care orbitali se realizează legătura în fiecare moleculă.

2-50. Folosind simboluri, reprezentați succesiunea O.M. în moleculele diatomice homonucleare: a) Cl_2 ; b) Br_2 . Care orbitali sînt populați cu electroni? Ce are în plus fiecare din aceste molecule față de cea a fluorului?

2-51. Se dă următorul șir, reprezentînd procese de ionizare succesivă $O_2^- \xrightarrow{-e} O_2 \xrightarrow{-e} O_2^+ \xrightarrow{-e} O_2^{2+}$. Determinați cum variază stabilitatea speciilor moleculare și distanța internucleară.

2-52. Moleculele polinucleare se consideră în M.O.M. ca fiind sisteme unitare, în care O.M. aparțin concomitent la toate nucleele, fiind O.M. extinși. O asemenea interpretare este relativ dificilă, de aceea se poate recurge la considerarea legăturilor σ ca fiind bicentrice, iar funcția moleculară rezultă prin combinarea liniară a funcțiilor O.M. bicentrice. Se dă un exemplu: molecula apei, care conține trei nuclee ($n = 3$). Numărul legăturilor bicentrice σ este $n-1=2$. Succesiunea energetică a O.M. este: O.M.L.B. $\sigma < O.M.N.M. < O.M.A.B. \sigma^*$ (fig. 26 a). Reprezentarea O.M.L.B. σ este dată în fig. 26 b. Folosind exemplul dat,

Fig. 26 Molecula apei reprezentată în cadrul M.O.M.: energia relativă a O.M. (a); forma și distribuția O.M. (b) (ex.2-52)



analizați felul O.M., numărul acestora și succesiunea lor energetică pentru următoarele specii moleculare: a) HF ; b) CH_4 ; c) NH_3 ; d) PCl_5 ; e) SiF_4 ; f) SCl_4 ; g) XeF_2 ; h) $HgCl_2$.

2-53. Foarte multe specii moleculare conțin legături π care nu pot fi localizate la două nuclee și trebuie să fie interpretate ca fiind legături prin O.M. policentrice. De exemplu în SO_2 , o legătură π aparține concomitent ambelor legături S—O, acestea fiind echivalente atât din punct de vedere al energiei, cât și al lungimii lor. În cazul acesta, O.M. σ se pot trata ca fiind bicentrice (O.M.L.B. σ sau σb), iar O.M. π ca fiind policentrice (extinși). În cazul O.M. extinși numărul lor trebuie să fie egal cu numărul nucleelor la care se extinde legătura, respectiv, fiecare nucleu contribuie cu un număr egal de O.A. la formarea O.M. Astfel, O.M. tricentrice sînt în număr de trei, cei tetracentrice în număr de patru etc. Dar cum O.M.L. și O.M.A. sînt întotdeauna în număr egal, O.M. policentrice suplimentare sînt O.M.N. policentrice. Astfel, pentru SO_2 , în care atomii au $8+4+5=17$ O.A., în stratul de valență există $3-1=2$ O.M.L.B. σ ; 1 O.M.N.Tr. ($1+9$) O.M.N.M.; 1 O.M.L.Tr. π ; 1 O.M.A.Tr. π^* și 2 O.M.A.B. σ^* . Din cei 17 O.M. numai 9 sînt populați în stare fundamentală cu perechi de electroni. Stabiliți felul O.M., succesiunea lor energetică și popularea lor cu electroni pentru următoarele specii moleculare în care toate legăturile sînt echivalente: a) NO_3^- ; b) CO_3^{2-} ; c) BO_3^{3-} ; d) SiO_4^{4-} ; e) PO_4^{3-} ; f) SO_4^{2-} ; g) ClO_4^- ; h) C_6H_6 ; i) $B_3N_3H_6$ (ciclic); j) XeO_4 .

2-54. Se dau următoarele specii moleculare anionice (a—e) sau neutre (f) avînd toate legăturile echivalente: a) NO_3^- ; b) CO_3^{2-} ; c) SO_4^{2-} ; d) ClO_4^- ; e) BO_3^{3-} ; f) XeO_4 . Determinați: I) care este multiplicitatea fiecărei legături și cu cît contribuie legătura π la multiplicitatea legăturii în fiecare specie; II) ce fel de legătură π (localizată sau extinsă) există în fiecare specie moleculară? III) ce O.A. participă la formarea legăturilor în fiecare specie.

2-55. I) Ce multiplicitate au legăturile N—O în: a) anionul azotat; b) anionul azotit; c) monoxidul de azot; d) dioxidul de azot (hipoazotidă). Care legături sînt echivalente în cadrul fiecărei specii moleculare? II) Cu cît multiplicitatea legăturii între doi atomi este mai mare, distanța internucleară (lungimea covalenței) este mai mică. Care dintre legături, N—O sau N—(OH), este mai scurtă în acidul azotic?

2-56. În numeroase molecule pe lângă O.M.L.B. σ se mai formează și O.M.L.B. π . Succesiunea energetică a unor asemenea O.M. este: O.M.L.B. σ < O.M.L.B. π < O.M.N.M. < O.M.A.B. π^* < O.M.A.B. σ^* . Analizați felul O.M. și succesiunea lor energetică în următoarele molecule: a) H_2CO_3 ; b) H_2SO_3 ; c) COCl_2 ; d) HClO_2 ; e) HNO_2 .

2-57. Analizînd prin M.O.M. molecula de O_3 , răspundeți: a) cîți O.A. participă la formarea O.M.? b) cîți și ce fel de O.M. rezultă (O.M.L., O.M.A., O.M.N.)? c) care este succesiunea O.M. din punct de vedere al energiilor? d) cum se populează O.M. cu electroni? e) Reprezentați densitatea electronilor în O.M. (forma O.M.) prin scheme simplificate. Reprezentați molecule O_3 prin M.L.V. și comparați. Se consideră orbitalii σ ca fiind bicentrice, iar cei π policentrice. Este corectă această interpretare? Discutați.

2-58. Analizați, la fel ca în exercițiul anterior, moleculele neutre și ionice participante la următorul proces de ionizare $\text{NO}_2^- \xrightarrow{-e} \text{NO}_2 \xrightarrow{-e} \text{NO}_2^+$. Reprezentați configurația fiecărei molecule. Prin ce diferă între ele?

2-59. Se dau următoarele molecule: CO_2 , COS , CS_2 , NCO^- , NCS^- , NCN^- , N_3^- , N_2O . Analizați-le ca în exercițiul 2-57 și răspundeți ce au ele comun cu cationul nitroniu NO_2^+ (exercițiul 2-58)?

2-60. Grupăți două cîte două speciile moleculare izoelectronice (adică cele care au un număr egal de electroni) și izostere (cele care au un număr egal de electroni de valență): CO , COS , O_3 , NO_2 , NO^- , Cl_2O , N_2 , O_2 , CO_2 , NO_2^- , ClCN , $(\text{C}_2\text{H}_5)\text{O}$ și dovediți, analizînd prin M.O.M., că ele au configurații electronice identice și forme geometrice analoage. Comparați din punct de vedere al proprietăților lor moleculele izoelectronice și izostere. Discutați.

2-61. Ce au comun următoarele molecule: C_6H_6 (benzenul) și $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ (borazolul, denumit și benzen anorganic)?

2-62. În moleculele obișnuite, numărul legăturilor σ bicentrice este $n-1$, iar cel al electronilor care realizează aceste legături de $2(n-1)$, unde n este numărul atomilor din moleculă. Există însă molecule în care numărul electronilor care realizează legăturile σ este mai mic. Acestea se numesc „molecule deficitare în electroni”. Recunoașteți printre moleculele date pe cele cu deficit de electroni. În paranteză s-a notat numărul de electroni implicați în legături σ : a) B_2H_6 (12); b) B_4H_{10} (22); c) BF_3 (8); d) Al_2Cl_6 (12); e) $\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$ (48); f) $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ (16).

2-63. La unele molecule deficitare în electroni, stabilizarea configurațiilor atomice se face într-un mod mai aparte, și anume, o pereche de electroni leagă împreună trei nuclee. O asemenea legătură se numește legătură σ extinsă (la trei centre), „punte” sau „legătură tricentrică” (vezi și exercițiul 2-28). În diboran (B_2H_6 , fig. 20) există două asemenea legături, numite punte de hidrogen. Analizînd prin M.O.M. succesiunea energetică a O.M. și popularea lor cu electroni demonstrați că, deși deficientă în electroni, molecula de diboran este stabilă. Discutați.

2-64. Recunoașteți speciile moleculare care conțin legături σ extinse (punți) și stabiliți numărul acestora în fiecare specie moleculară: a) BH_4^- (8); b) BBr_3 (6); c) B_5H_{11} (28); d) H_3O^+ (6); e) H_2O_2 (6); f) HF_2^- (2); g) Al_2Br_6 (12); h) Ga_2I_6 (12); i) GaH_4^- (8); j) I_3^- (4); k) BeCl_4^- (6). În paranteză se dă numărul electronilor care realizează legăturile σ .

2-65. Legătura coordinativă ia naștere între doi atomi diferiți, dintre care unul posedă perechi de electroni neparticipanți (E) în stratul de valență și este numit donor, iar celălalt atom, numit acceptor, are orbitali liberi în același strat. După formarea sa, legătura coordinativă nu se deosebește de cea covalentă obișnuită și se reprezintă în cadrul M.L.V. și M.O.M. la fel ca aceasta. Recunoașteți, printre exemplele de mai jos, speciile moleculare care conțin legătură coordinativă: a) NH_4^+ , b) H_2O ; c) NH_2^- ; d) SiF_6^{2-} ; e) NO_3^- ; f) $\text{F}_3\text{B}-\text{NH}_3$; g) AlH_4^- .

2-66. Recunoașteți la speciile moleculare scrise mai jos (în care o legătură coordinativă s-a notat printr-o liniuță) atomul donor și cel acceptor, indicînd prin săgeată sensul deplasării electronilor: a) $\text{H}_3\text{N}-\text{H}^+$; b) $\text{F}_3\text{B}-\text{NH}_3$; c) $\text{F}_3\text{Al}-\text{F}$; d) $\text{H}_2\text{O}-\text{H}^+$; e) $\text{N}\equiv\text{N}-\text{O}$; f) $(\text{HO})_3-\text{B}-\text{OH}^-$; g) $\text{Cl}_3\text{P}-\text{Cl}^-$; h) $\text{F}_4\text{Si}\left\langle \begin{smallmatrix} \text{F} \\ \text{F} \end{smallmatrix} \right\rangle^{2-}$; i) $\text{F}_3\text{B}-\text{CO}$.

2-67. Datorită deplasării electronilor de la „donor” către „acceptor”, atomii se polarizează pozitiv sau negativ, adică se încarcă cu sarcină electrică parțială (notată $+\delta$ și $-\delta$), numită și sarcina formală. Pentru exemplele date în exercițiul 2-66, determinați și scrieți sarcinile parțiale cu semnul corespunzător (de exemplu: $\text{N}\equiv\text{N}^{\delta+}-\text{O}^{\delta-}$).

2-68. Electronii unei legături coordinative σ sau π sînt deplasați către acceptor. Există o anumită legătură coordinativă în care sensul deplasării electronilor este invers decît la legătura obișnuită, sau coordinativă, existentă între aceiași atomi. Este cazul legăturii coordinative de tip π , numită dativă sau de retro-donare. Asemenea legături există în molecula de BF_3 . Încercați să reprezentați această moleculă, ținînd seamă de faptul că legătura de retro-donare (dativă) este delocalizată, fiind tetracentrică. Comparați cu reprezentarea din M.L.V.

2-69. Legăturile coordinative pot fi simple (σ) și multiple (π). Recunoașteți, în șirul de specii moleculare date mai jos, pe cele care conțin legătură coordinativă π ; specificați care dintre ele sînt dative:

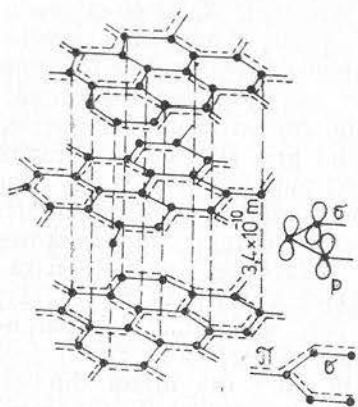


Fig. 27 Rețeaua grafitului (ex. 2-71)

a) :CO: ; b) $(\text{CH}_3)_3\text{B} \leftarrow \text{CO}$; c) BF_3 ; d) $[\text{HB} \rightleftharpoons \text{NH}]$ (borazină-ipotetică); e) NH_3 ; f) NO_3^- ; g) NO ; h) N_2O ; i) SbCl_6^- .

2-70. Pentru eliminarea efectului destabilizant al deficitului de electroni, moleculele deficitare „recurg” la mai multe posibilități disponibile: realizarea legăturilor prin punte (legături σ extinse), coordinaive σ și π dative. Recunoașteți, în fiecare din cazurile date mai jos, modalitatea de stabilizare: a) $(\text{BeCl}_2)_n$ polimerizat; b) BH_4^- ; c) Al_2Cl_6 ; d) $\text{H}_3\text{Ga:NH}_3$; e) BF_3 ; f) BCl_3 ; g) $(\text{BeH}_2)_n$ polimerizat; h) $(\text{AlH}_3)_n$ polimerizat.

2-71. Se cunosc legături σ și π care nu pot fi localizate cu precizie la anumite nuclee, ele aparținând concomitent la mai multe sau chiar la toate nucleele speciei moleculare. Reamintim că M.L.V. interpretează asemenea legături ca fiind delocalizate, reprezentându-le cu așa-numitele „structuri limită” sau „structuri canonice”, iar în M.O.M. se consideră că O.M. respectivi sînt estinși (O.M. „policentrice”). Există ansambluri de atomi, avînd un număr foarte mare de atomi (n), în care legăturile, respectiv O.M., aparțin întregului sistem. Astfel, de exemplu în grafit, atomii de carbon sînt hibridizați sp^2 și au cîte un electron într-un orbital $2p$ nehibridizat. Cu orbitalii hibridi se formează cîte 3 legături care realizează cicluri hexagonale plane de atomi de carbon, iar cu orbitalii p_z nehibridizați se formează legături π extinse (delocalizate, fig. 27). Punctat s-au prezentat legăturile π . Calculați: a) la cîte centre se delocalizează norul electronic al legăturii într-un mol de grafit? b) cîți O.M. prevede M.O.M. pentru un astfel de ansamblu de atomi și, din aceștia, cîți sînt de legătură, cîți sînt de antilegătură și care din ei sînt populați cu electroni?

F.3. Legătura metalică

2-72. Metalele și aliajele lor reprezintă, în stare solidă normală, ansambluri de atomi legați între ei prin electronii de valență care își pierd apartenența la propriul nucleu, adică se delocalizează (se extind) la toate nucleele. Un asemenea sistem se numește rețea metalică. În rețeaua metalică, delocalizarea se produce pe direcțiile de coordonare ale atomilor învecinați, de obicei în mod egal. În M.O.M., rețeaua metalică se interpretează la fel ca orice ansamblu de atomi, avînd O.M. policentrice (fig. 28). Determinați numărul O.M.L. și O.M.A. și modul cum se populează aceștia cu electroni pentru o rețea formată din n atomi de litiu, știind că fiecare atom contribuie cu patru O.A. ($2s$ și $2p_x, 2p_y, 2p_z$) și cîte un electron de valență. Orbitalii interiori sînt considerați ca fiind de nelegătură, deoarece sînt complet ocupați cu perechi de electroni cuplați și deci practic nu contribuie la realizarea legăturii.

2-73. Calculați cîte nivele conține porțiunea inferioară din banda de conductibilitate (adică O.M.L. nepopulați cu electroni), la temperatura de 0 K, într-un atom gram de sodiu metalic? Se consideră că atomii de Na ca și cei de Li contribuie la formarea rețelei cu cîte patru O.A. și cu cîte un electron.

2-74. În ce proporție se ocupă cu electroni banda de valență a bariului, dacă acesta, ca și metalele alcaline, pune la dispoziția rețelei cîte patru O.A. Banda de valență (B.V.) este formată din totalitatea O.M.L.

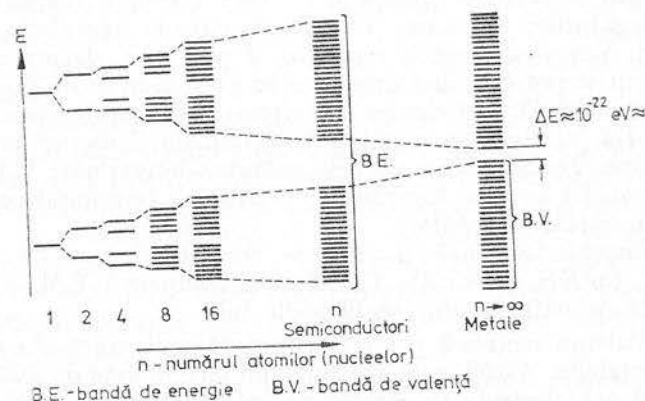


Fig. 28 Reprezentarea O.M. estinși, în funcție de numărul nucleelor (n) (ex. 2-72)

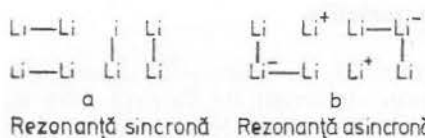


Fig. 29 Reprezentarea S.L. (M.L.V.) pentru rețeaua metalică a Li (ex. 2-76)

2-75. Metalele tranziționale (blocul d) realizează legături în rețea cu orbitalii $(n-1)d$ și ns , adică cu șase O.A. degenerați. Analizați pentru metalele $3d$, pentru o rețea formată din n atomi, gradul de ocupare cu perechi de electroni a benzii de valență (formată din $n/2$ O.M.L.) și, știind că cu cât „gradul de umplere” cu electroni a B.V. este mai mare, tăria legăturii în rețea și deci și duritatea metalelor, tenacitatea, temperatura de fuziune ș.a. sînt mai mari și conductibilitatea electrică mai mică, stabiliți modul în care variază aceste proprietăți la elementele $3d$. Comparați apoi cu valorile date în tabelul periodic, anexa 1.

2-76. Pentru interpretarea legăturii chimice în rețeaua metalică, M.L.V. recurge, ca și în cazul legăturilor delocalizate din molecule, la așa-numitele structuri limită. Se consideră că în metale rezonanța S.L. este atît sincronă cît și asincronă (fig. 29). Apare, ca urmare a rezonanței asincrone, o structură ionică. Această structură, care determină o stabilitate mare a rețelei, presupune existența la fiecare atom a unui orbital liber în stratul de valență, în care să se poată coordina perechea de electroni cînd atomul trece în stare de anion. Acest orbital se consideră a fi orbitalul metalic a cărui pondere în realizarea legăturii metalice este cea mai mare. Numărul de electroni neîmperecheați, care rezultă pentru fiecare atom de metal prin decuplarea electronilor la hibridizarea orbitalilor din stratul de valență și pe care acesta îi folosește pentru formarea legăturilor în rețea, reprezintă valența metalică (V.M.) a elementului. Valoarea acesteia nu poate depăși șase, deoarece în jurul unui atom nu se pot coordina atomi vecini pe mai mult de șase direcții. Se consideră posibilă participarea la formarea legăturii metalice a orbitalilor $(n-1)d$, ns și np la metalele tranziționale și ns , np la metalele reprezentative. Ținînd seamă de cele arătate, determinați V.M. la elementele perioadei a patra, începînd cu potasiul și terminînd cu arsenul. Este As un metal? Discutați.

2-77. Cuprul formează numeroase combinații, ca, de exemplu, CuI , CuCl_2 , $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, Cu_2O_3 . Calculați și comparați V.M. a cuprului cu numerele de oxidare din combinațiile lui.

2-78. Valența metalică poate fi apreciată mai exact din paramagnetismul metalelor. Astfel, paramagnetismul ferului este de $2,22\mu_0/\text{atom}$. Ferul avînd opt electroni pe stratul de valență formează, prin perechi de electroni, $8-2,22=5,78$ legături/atom. Datele spectroscopice demonstrează că mai există $0,26$ legături/atom, prin electroni neîmperecheați,

valența metalică totală a ferului fiind: $5,78+0,26=6,04$. Stabiliți, pe aceeași cale, V.M. a cobaltului, al cărui paramagnetism este de $1,72\mu_0$, știind că orbitalul metalic are o contribuție de $0,72$ legături/atom.

2-79. Fiecare metal tranzițional din perioada a patra are în configurația sa, exterioară „miezului atomic” de argon, nouă orbitali de energie joasă, apropiată ca valoare: cinci orbitali $3d$, un orbital $4s$ și trei orbitali $4p$. Aliajele de fer-cobalt și fer-nichel care cristalizează în sistemul cubic centrat intern prezintă un maximum al momentului magnetic la un procent atomic de 62% Fe, 38% Co și 9% Ni. Demonstrați că, pentru rețele metalice ale Fe, Co, Ni, Fe-Co și Fe-Ni, orbitalul metalic are o contribuție de $0,72$ legături/atom.

F.4. Legătura de hidrogen interpretată prin M.L.V. și M.O.M.

2-80. Se știe că legătura de hidrogen se formează în substanțele care conțin în configurația lor hidrogenul combinat cu primele trei, cele mai electronegative, elemente. I) Care sînt aceste trei elemente în ordinea descrescătoare a electronegativității lor? II) Enumerați cel puțin zece categorii de combinații cu hidrogenul ale celor trei elemente, în care se formează legături de hidrogen și dați cîteva exemple pentru fiecare categorie. III) Dintre speciile moleculare scrise mai jos recunoașteți pe cele care conțin legături de hidrogen: a) KHSO_4 ; b) LiOH ; c) LiH ; d) H_6TeO_6 ; e) $\text{Al}(\text{OH})_4^-$; f) NH_4F ; g) HCN ; h) $\text{AlO}(\text{OH})$; i) PH_4I ; j) $\text{B}(\text{OH})_3$; k) $\text{N}(\text{CH}_3)_3$; l) HOCONH_2 (carbamidă); m) NF_3 ; n) HN_3 ; o) H_2S ; p) KHF_2 ; r) H_2SO_4 ; s) HNO_3 ; t) CH_3OH ; u) CH_4 .

2-81. Vaporii de apă sînt constituiți din molecule unghiulare (monomere) în care atomul de oxigen are două perechi de electroni neparticipanți la legătură. În gheață perechile de electroni nu se mai observă și configurația moleculelor de apă devine tetraedrică. Cum se explică?

2-82. Distanța internucleară $\text{H}-\text{O}$ în moleculele de apă este $0,96 \times 10^{-10}$ m. Distanța internucleară $\text{O}-\text{O}$, determinată în cristalele de gheață, este de $2,76 \times 10^{-10}$ m. Care este lungimea legăturii de hidrogen și care este raportul dintre aceasta și lungimea legăturii $\sigma(\text{O}-\text{H})$?

2-83. În molecula de apă, O.M.L. sînt ocupați cu perechi de electroni. Cum explică M.O.M. formarea celor două legături de hidrogen suplimentare între moleculele H_2O din gheață? Țineți seama de faptul că legăturile de hidrogen sînt aproximativ de două ori mai lungi ca legăturile σ (exercițiul 2-82).

2-84. În M.L.V. pentru interpretarea legăturii chimice se recurge la structuri limită. Reprezentați structurile limită cele mai reprezentative, pentru legătura de hidrogen din gheață. Cîte structuri limită se reprezintă pentru fiecare legătură de hidrogen în H_2O ?

2-85. În soluția de fluorură de potasiu în acid fluorhidric anhidru ia naștere fluorura acidă de potasiu, care prin disociere dă anionul de fluorură acidă (bifluorură). Analizați prin M.O.M. și M.L.V. structura acestui anion și determinați felul legăturii dintre atomi.

F.5. Interpretarea legăturilor prin O.H.

2-86. În capitolul I (paragraful E) se menționează că orbitalii unui atom se pot combina liniar între ei, rezultând O.H., care au forme diferite de cele ale O.A. de proveniență. Pentru O.H. sp^3 , sp^2 și sp se combină liniar O.A. ale căror funcții radiale $R(r)$ sînt identice. Folosind funcțiile proprii ale orbitalilor (tabelul 24) se pot deduce funcțiile pentru O.H. De exemplu, pentru hibridizarea sp^3 . Funcțiile $\Theta(\theta)$ și $\Phi(\varphi)$ se pot scrie pentru cei patru O.A. astfel: $\Psi_s = 1$ (relația 1-71); $\Psi_{p_x} = \sqrt{3} \sin \theta \cos \varphi$ (relația 1-75); $\Psi_{p_y} = \sqrt{3} \sin \theta \sin \varphi$ (relația 1-76) și $\Psi_{p_z} = 3 \cos \theta$ (relația 1-74). Funcția O.H. trebuie să rezulte din combinarea liniară a celor patru funcții ale O.A. puri. Condiția care se pune este ca O.H. să fie normați, ortogonali între ei și să mijlocească o legătură cît mai puternică. Din combinarea O.A. rezultă următorii orbitali de valență ΨI , ΨII , ΨIII și ΨIV , care satisfac condițiile puse:

$$\Psi I = a_1 \Psi_s + b_1 \Psi_{p_x} + c_1 \Psi_{p_y} + d_1 \Psi_{p_z} \quad (2-3)$$

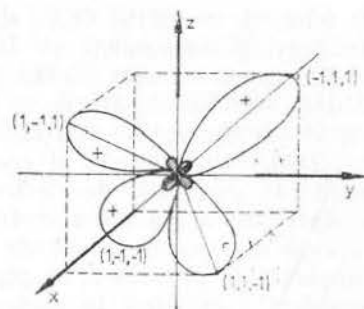
$$\Psi II = a_2 \Psi_s + b_2 \Psi_{p_x} + c_2 \Psi_{p_y} + d_2 \Psi_{p_z} \quad (2-3')$$

$$\Psi III = a_3 \Psi_s + b_3 \Psi_{p_x} + c_3 \Psi_{p_y} + d_3 \Psi_{p_z} \quad (2-3'')$$

$$\Psi IV = a_4 \Psi_s + b_4 \Psi_{p_x} + c_4 \Psi_{p_y} + d_4 \Psi_{p_z} \quad (2-3''')$$

Valorile coeficienților rezultă din condițiile de normare: $a_1^2 + b_1^2 + c_1^2 + d_1^2 = 1$ (relația 2-4). Direcția în care un O.H. se orientează în spațiu este arbitrară. Se ia în cazul dat diagonala unui cub (fig. 30) în al cărui centru se află nucleul. Celelalte trei legături se dirijează de-a lungul celorlalte trei diagonale. Pentru ΨI , aflată de-a lungul diagonalei (1, 1, 1) coeficienții b , c și d sînt egali, deci $\Psi I = a_1 \Psi_s + b_1 (\Psi_{p_x} + \Psi_{p_y} + \Psi_{p_z})$. Din condiția de normare (relația 2-4) se scrie: $a_1^2 + 3b_1^2 = 1$ (relația 2-5) din care pentru direcția diagonalei (1, 1, 1) rezultă $\sin \varphi = \cos \varphi = 2^{-1/2}$; $\cos \theta = 3^{-1/2}$ și $\sin \theta = 2^{1/2}/3$. Pentru această direcție rezultă: $2p_x = 2p_y = 2p_z = 1$. Tăria legăturii formate cu O.H., ΨI , este dată de expresia $a_1 + 3b_1$ și, introducînd condiția de normare (2-5), rezultă: $a_1 + (3^{1/2})(1 - a_1^2)^{1/2}$. Condiția ca tăria legăturii prin O.H. să fie maximă se află derivînd ultima expresie în raport cu a_1 , $d[a_1 + 3^{1/2}(1 - a_1^2)^{1/2}]/da_1 = 0$, de unde $a_1 = 1/2$. Din expresia pentru ΨI rezultă că și $b = 1/2$ și O.H. ΨI ia forma: $\Psi I = (1/2)(\Psi_s + \Psi_{p_x} + \Psi_{p_y} + \Psi_{p_z})$

Fig. 30 Direcțiile O.H. sp^3 , reprezentate într-un sistem de axe $OyOxOz$ (ex. 2-86)



(relația 2-5'). Acest O.H. asigură legăturii tăria maximă care se poate obține prin C.L.O.A. $2s$ cu $2p$. Așa cum rezultă din relația 2-5'', valoarea maximă a tăriei legăturii prin orbitalul hibrid (obținut prin combinarea liniară a O.A. s cu p) este doi. Extinzînd aceste considerații și la ceilalți orbitali se obține sistemul:

$$\begin{aligned} \Psi I &= 1/2 (\Psi_s + \Psi_{p_x} + \Psi_{p_y} + \Psi_{p_z}) \\ \Psi II &= 1/2 (\Psi_s + \Psi_{p_x} - \Psi_{p_y} - \Psi_{p_z}) \\ \Psi III &= 1/2 (\Psi_s - \Psi_{p_x} + \Psi_{p_y} - \Psi_{p_z}) \\ \Psi IV &= 1/2 (\Psi_s - \Psi_{p_x} - \Psi_{p_y} + \Psi_{p_z}) \end{aligned} \quad (2-5')$$

Fiecare din aceste funcții are valoarea 2, cea mai mare valoare care poate rezulta din C.L.O.A. $2s$ și $2p$. Cei patru O.H. sînt echivalenți și prezintă o degenerare de ordinul patru. Ei diferă prin orientarea diferită în jurul nucleului și sînt, respectiv, orientați în direcțiile (1, 1, 1); (1, -1, -1); (-1, 1, -1) și (-1, -1, 1) (fig. 30). Se cere, luînd în considerație exemplul dat, să demonstrați formarea, prin C.L.O.A., a O.H. sp^2 .

2-87. Analizați, ca în exercițiul 2-86, hibridizarea de tip sp .

2-88. Demonstrați că prin C.L.O.A. s cu p_x , p_y , p_z , $d_{x^2-y^2}$ și d_{z^2} rezultă un set de șase O.H. degenerați, orientați octaedric. Care este tăria legăturii prin acești O.H.? Comparați cu tăria O.H. sp^3 .

G. Stereochimia* moleculelor simple

2-89. Dacă un atom A formează legături cu mai mulți liganzi B , diferitele legături se orientează diferit, formînd între ele unghiuri bine determinate, numite unghiuri de valență (U.V.). Valoarea U.V. depinde

* Stereochimia este capitolul din chimie care studiază configurația spațială a moleculelor și relațiile ce există între aceasta, structura atomilor și proprietățile substanțelor.

de felul, de numărul O.A., de proveniența și de natura liganzilor. Analizați și răspundeți ce U.V. se pot prevedea pentru: a) seleniu în hidrogenul seleniat (SeH_2) și b) antimoniu în hidrogenul antimoniat (SbH_3), știind că legăturile se realizează prin O.A. nehibridizați. Reprezentați configurațiile spațiale ale moleculelor.

2-90. Prima regulă și cea mai importantă a stereochemiei precizează că: „perechile de electroni ale legăturilor realizate de un atom se distribuie astfel pe stratul de valență al acestuia încât ele să fie la *distanță maximă* una față de cealaltă, adică perechile de electroni se comportă de parcă s-ar respinge”. Toate perechile de electroni pot fi considerate ca fiind la distanță egală de nucleu, dacă substituenții sînt identici. De aceea ele se pot înscrie, împreună cu „miezul atomic”, într-o sferă. Pe suprafața sferei, reprezentînd învelișul de valență al atomului central, se pot nota prin puncte perechile de electroni. Unind prin linii punctele, se obțin poliedrele în care se înscriu legăturile, numite *poliedre de coordinație*. I) Reprezentați prin puncte pe suprafața sferei poliedrul de coordinație rezultat pentru legăturile pe care le realizează un atom prin intermediul a: a) patru perechi de electroni; b) cinci perechi de electroni, c) șase perechi de electroni; d) șapte perechi de electroni. Se consideră că nu există alți electroni în stratul de valență. II) Deși s-a presupus că distanța dintre centrul sferei (în care se consideră a fi nucleul) și punctele de pe sferă sînt egale, unele dintre configurații nu au toate distanțele egale, legăturile nu sînt echivalente. Stabiliți care sînt aceste configurații.

2-91. Configurațiile spațiale ale moleculelor sînt determinate de direcțiile în spațiu ale orbitalilor care realizează legăturile σ . Ce configurație rezultă pentru moleculele de tipul AB_n , în care orbitalii atomului A sînt hibridizați: a) sp ; b) sp^2 ; c) sp^3 ; d) sp^3d ; e) sp^3d^2 ; f) sp^3d^3 . Stabiliți valorile lui n și reprezentați configurațiile.

2-92. Se dau următoarele combinații de tip AB_n^{z-} : a) IF_7 ; b) NO_3^- ; c) CO_3^{2-} ; d) ClO_4^- ; e) CO_2 ; f) MoF_6 ; g) PF_5 ; h) BF_3 . Stabiliți unghiurile de valență pentru fiecare caz în parte. Motivați răspunsul.

2-93. Clasificați speciile moleculare de mai jos după configurațiile lor spațiale, menționînd tipul de hibridizare al orbitalilor atomului central: a) BH_4^- ; b) $\text{B}(\text{CH}_3)_3$; c) NH_4^+ ; d) TiCl_4 ; e) $\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$; f) VF_5 ; g) $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$; h) CrF_6 ; i) GeCl_4 ; j) HgI_2 ; k) BI_3 ; l) AlH_4^- ; m) SbCl_5 ; n) AlF_6^{3-} .

2-94. Structura anionului tetrametafosfat, $(\text{PO}_3)_4^{4-}$, este ciclică. Știind că orbitalii fosforului sînt hibridizați sp^3 și că lungimea covalenței $\text{P}-\text{O}$ în ciclu este de $1,61 \times 10^{-10} \text{ m}$, determinați unghiul de valență

$\widehat{\text{OPO}}$ din ciclu, care este mai mic cu 6° decît U.V. POP, și reprezentați configurația tetrametafosfatului prezent în sarea lui Kurrol (tetrametafosfat de Na).

2-95. Moleculele conțin de multe ori în structura lor perechi de electroni neparticipanți (E). Reprezentați toate configurațiile posibile de tipul AB_nE_x , în care: A — element principal (din blocul s sau p), B — substituenți atomici sau radicalici, E — perechi de electroni neparticipanți, n — numărul atomilor B ($n = 2, 3, 4, 5, \dots$), x — numărul perechilor de electroni neparticipanți (0, 1, 2, 3). Precizați, pentru fiecare caz, tipul de hibridizare al orbitalilor atomului A, precum și U.V. Pentru reprezentarea configurațiilor folosiți procedeul indicat în exercițiul 2-90.

2-96. Pentru următoarele formule moleculare: a) AB_2 ; b) AB_3 ; c) AB_2E ; d) AB_4 ; e) AB_3E ; f) AB_2E_2 ; g) AB_5 ; h) AB_4E ; i) AB_3E_2 ; j) AB_2E_3 ; k) AB_6 ; l) AB_5E ; m) AB_4E_2 ; n) AB_6E , stabiliți și denumiți configurațiile ținînd cont de perechile neparticipante și fără să țineți cont de ele.

2-97. Recunoașteți figura din exercițiul 2-95, care corespunde reprezentării fiecăreia din următoarele specii moleculare: a) IF_5 ; b) XeF_4 ; c) SF_4 ; d) ClF_3 ; e) PCl_5 ; f) PI_3 ; g) TeCl_2 ; h) $\text{Sn}(\text{OH})_6^{2+}$; i) AsCl_3 ; j) XeF_6 ; k) H_2O ; l) H_3O^+ ; m) NH_3 ; n) NH_4^+ ; o) SO_4^{2-} ; p) NO_3^- ; r) SO_2 ; s) CO_2 ; t) SiF_4 ; u) SF_6 ; v) SiF_6^{2-} ; x) BF_3 ; y) BrF_3 ; z) ClO_3^- .

2-98. Metalele tranziționale din blocul d realizează configurații asemănătoare cu cele ale elementelor reprezentative din blocul s și p, cu implicarea electronilor $(n-1)d$, ns și np . Distribuția în jurul nucleului a orbitalilor hibridi este determinată, ca și în cazul elementelor reprezentative, de numărul și de felul O.A. de proveniență. Analizați tipul de hibridizare al orbitalilor atomului tranzițional în următoarele combinații: a) AuCl_2^- (diagonală, 0); b) HgCl_2 (diagonală, 0); c) HgI_3^- (triunghiulară plană, 0); d) PtCl_4^{2-} (plan pătratică, 0); e) AuCl_4^- (plan pătratică, 0); f) $\text{Ni}(\text{CO})_4$ (tetraedrică, 0); g) MnCl_4^{2-} (tetraedrică, 5); h) VCl_4^- (tetraedrică, 2); i) FeCl_4^- (tetraedrică, 5); j) $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (bipiramidă trigonală, 0); k) $\text{Mn}(\text{CN})_5^-$ (bipiramidă trigonală, 1); l) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ (octaedrică, 0); m) $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ (octaedrică, 0); n) CoF_6^{3+} (octaedrică, 4); o) HfF_7 (bipiramidă pentagonală); p) UF_6^{3-} (bipiramidă pentagonală, 2); r) NbOF_6^{3-} (octaedrică monopiramidată). Amintim că, sub influența substituenților (liganzilor) care conțin în structura lor legături duble și triple, se produce autocuplarea electronilor $(n-1)d$ și chiar transferul din ns în $(n-1)d$. De aceea în paranteză, alături de configurație, s-a indicat și numărul electronilor necuplați neparticipanți la legătură. Atribuiți fiecărei combinații configurația corespunzătoare (reprezentată în exercițiul 2-95, fig. 133).

2-99. Analizînd exemplele date, stabiliți și discutați dacă legăturile multiple localizate și cele extinse influențează sau nu stereochemia speciilor moleculare: a) HCN ; b) H_2C_2 ; c) CO_2 ; d) BeCl_2 ; e) HgCl_2 ; f) C_2H_4 ; g) CO_3^{2-} ; h) C_6H_6 ; i) BF_3 ; j) NO_3^- ; k) SiH_4 ; l) SiO_4^{4-} .

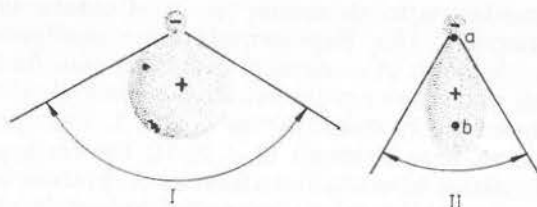


Fig. 31 Unghiul solid pentru o pereche de electroni neparticipanți (I) și pentru o legătură prin pereche de electroni (II) (ex. 2-100)

2-100. Se știe că orbitalii care conțin perechi de electroni neparticipanți, fiind atrași numai de către propriul nucleu, au tendința de a ocupa un spațiu cât mai mare în jurul acestuia, mărind unghiul solid în care se înscriu, față de unghiul solid al orbitalilor de legătură (fig. 31). O consecință directă a acestui fapt este îngustarea unghiului de valență a celorlalte legături, care sînt forțate să se apropie. Cum se explică faptul că, deși hibridizarea orbitalilor azotului în amoniac și a oxigenului în apă este de tip sp^3 , unghiul dintre direcțiile orbitalilor hibridi (U.V.)

nu este de $109^\circ 20'$, ci mai mic, și anume U.V. $\widehat{H-N-H} \approx 107^\circ$ în amoniac și $\widehat{H-O-H} \approx 105^\circ$ în apă?

2-101. Știind că perechile de electroni neparticipanți tind să ocupe un unghi solid cât mai mare: a) ce credeți, configurația AB_4E corespunde figurii 32 a sau b? motivați răspunsul; b) reprezentați configurația tetraclorurii de sulf; cum se numește această configurație?

2-102. Configurația AB_3E_2 poate fi considerată ca provenind de la hibridul sp^3d cu configurația AB_5 , în care două poziții se ocupă cu perechi neparticipante. a) În care din poziții „ecuatoriale” sau „po-

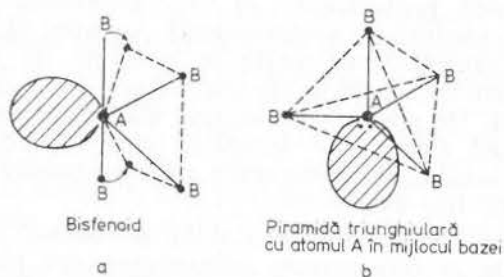


Fig. 32 Configurațiile posibile pentru moleculele AB_4E , derivate de la AB_5 (ex. 2-101)

lare” se plasează perechile de electroni neparticipanți? Motivați răspunsul dat. b) Au vreo influență pozițiile perechilor neparticipante asupra configurației moleculelor?

2-103. Unghiul de valență BAB la un atom este de 90° . Din ce configurații geometrice poate face parte acest sistem de trei atomi? Enumerați toate posibilitățile.

2-104. În șirul de specii moleculare: a) $HgCl_2$; b) H_2O ; c) ICl_2^- ; d) HCN ; e) XeF_2 ; f) $CuCl_2$; g) CSe_2 ; h) Cl_2O ; i) NO_2^- ; j) NO_2^+ ; k) SO_2 ; l) BeI_2 , recunoașteți pe cele cu configurația liniară și specificați în fiecare caz, dacă este o moleculă cu sau fără perechi de electroni neparticipanți și de la care tip de hibridizare provine.

2-105. Moleculele în care atomii sînt uniți prin legături multiple pot fi, de asemenea, reprezentate cu ajutorul schemelor din exercițiul 2-95. Găsiți schema corespunzătoare pentru speciile moleculare: a) $SOCl_2$ (cu o legătură dublă în moleculă); b) NSF_3 (cu o legătură triplă); c) $COCl_2$ (cu o legătură dublă); d) XeO_2 (cu două legături duble); e) SO_2 (cu două legături $\pi/2$); f) SO_2Cl_2 (cu două legături $\pi/2$); g) $NOCl$ (cu o legătură dublă). Ce influență au asupra legăturilor din moleculă legăturile π multiple? Modifică ele unghiul de valență al legăturilor?

2-106. Speciile moleculare neutre și ionice scrise mai jos sînt înrudite, dar diferă prin compoziție. Se cere să stabiliți dacă ele diferă și prin configurația spațială și să precizați configurația (vezi și exercițiul 2-95) pentru fiecare caz: a) NH_3 și NH_2^- ; b) BF_3 și BF_4^- ; c) ICl_3 și ICl_2^- ; d) PCl_3 și PCl_4^- ; e) IF_7 și IF_5 .

2-107. Configurația spațială a speciilor moleculare se modifică în cursul reacțiilor chimice. Care sînt modificările determinate de următoarele schimbări de compoziție: a) $BH_3 \rightarrow BH_4^-$; b) $AlF_4^- \rightarrow AlF_6^{3-}$; c) $SO_2 \rightarrow SO_3$; d) $SO_3 \rightarrow SO_4^{2-}$; e) $CO_2 \rightarrow CO_3^{2-}$; f) $SF_4 \rightarrow SF_6$; g) $PCl_3 \rightarrow PCl_5$?

2-108. Ce modificări sterice însoțesc următoarele transformări chimice:

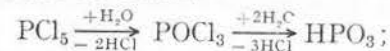
a) ionizarea acidului carbonic:



b) ionizarea acidului sulfuros:



c) hidroliza pentaclorurii de fosfor:



d) oxidare:

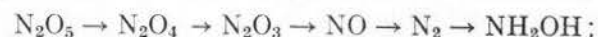


e) eliminarea protonului:



(denumiți ionii);

f) reducere:



denumiți (și reprezentați) fiecare configurație.

2-109. Numărul de atomi cu care se poate înconjura nemijlocit un anumit atom, numit și număr de coordinație (N.C.), depinde de raportul dintre razele atomilor care se unesc. Deduceți o regulă privitoare la numărul de coordinație maxim al elementelor față de fluor și oxigen, în funcție de numărul perioadei în care se află elementele, din următoarele exemple de specii moleculare: LiF , Li_2O , BF_3 , BF_4^- , H_3BO_3 , CF_4 , NF_3 , NO_3^- , F_2O , $\text{Al}(\text{OH})_3$, AlF_6^{3-} , SiF_4 , SiF_6^{2-} , SiO_4^{4-} , PF_5 , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , SeO_4^{2-} , SF_6 , ClO_4^- , ClF_3 , PF_6^- , $\text{Ge}(\text{OH})_4$, TeF_6 , $\text{Sb}(\text{OH})_5$, SbF_6^- , $\text{Sn}(\text{OH})_4$, NbF_5 , GeF_4 , AsO_4^{3-} , AsF_5 , SeF_6 , H_2SeO_3 , BrF_3 , XeF_4 , ReF_6 , XeO_4 , I_2O_5 . Dați explicații cu privire la cauza variației N.C.

2-110. Se dau următoarele combinații: a) NF_3 ; b) PF_3 ; c) PF_5 ; d) NF_5 ; e) SF_6 ; f) ClF_7 ; g) IF_7 ; h) SiF_4 ; i) CF_4 ; j) SiF_6^{2-} ; k) CF_6^{2-} ; l) $\text{Te}(\text{OH})_6$; m) $\text{I}(\text{OH})_7$. Unele nu au o existență reală. Care sînt acestea și de ce nu pot exista? Ce caracteristică a atomilor determină fiecare situație?

2-111. Poate clorul să formeze combinații în stare de hibridizare maximă a orbitalilor săi, sp^3d^3 ? Motivați răspunsul dat.

2-112. Configurațiile NO_3^- și PO_3^- sînt identice? Motivați răspunsul dat.

2-113. Răspundeți a) de ce Al, Si și P formează hexafluoruri (AlF_6^{3-} ; SiF_6^{2-} ; PF_6^-), pe cînd carbonul nu formează? b) de ce borul formează tetrafluorură (BF_4^-), pe cînd azotul nu? c) de ce azotul, ca și carbonul, nu formează halogenuri complexe? Este cauza aceeași la azot ca și la carbon?

2-114. V-ați pus vreodată întrebarea de ce dioxidul de carbon este un gaz format din molecule monomere mici, CO_2 , pe cînd omologul său Si formează un dioxid polimerizat $(\text{SiO}_2)_n$, solid și foarte dur? Găsiți proprietatea atomilor care determină o deosebire atât de mare a structurii și proprietăților celor doi oxizi omologi.

2-115. Se știe că halogenurile de bor sînt monomere, avînd formula moleculară BX_3 , în care $\text{E} = \text{F}$, Cl , Br sau I , pe cînd la aluminiu, cu excepția fluorurii care este ionică, halogenurile sînt dimere Al_2E_6 (asemănătoare B_2H_6). Dați explicații de ce se comportă diferit B și Al în halogenurile lor. Reprezentați cele două tipuri de configurații.

2-116. Iodul poate forma o heptafluorură IF_7 , pe cînd clorul nu. Cum se explică? Variația în grupele principale a uneia dintre proprietățile atomilor determină această comportare. Care este această proprietate?

2-117. Comparați și discutați variația structurii fluorurilor perioadei a doua, paralel cu cea a structurii atomilor. Repetați pentru fluorurile perioadei a treia. Comparați fluorurile celor două perioade. Există deosebiri? Dați explicații bazate pe structura atomilor.

2-118. Oxoacizii și oxoanionii (radicali acizi) elementelor perioadei a doua: BO_3^{3-} , CO_3^{2-} și NO_3^- au structură plană, pe cînd oxoanionii perioadei a treia cu formulă analoagă au structură piramidală: PO_3^{3-} , SO_3^{2-} și ClO_3^- . Cum se explică?

2-119. Oxoacizii și oxoanionii tetraedrici ai perioadei a treia: SiO_4^{4-} , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} nu au omologi în perioada a cincea. Cum se explică?

2-120. Pentru elementele perioadei a cincea există oxoanioni (radicali acizi) hexacoordinați, sub formă de hidroxocomplecși: $\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$, $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$, $\text{Te}(\text{OH})_6$, în schimb la iod, acidul corespunzător are formă diferită: $\text{I}(\text{OH})_5\text{O}$. Explicați care este cauza.

2-121. Sulfur și seleniul nu formează ioduri. Telurul formează o tetraiodură. Puteți explica de ce?

2-122. Elementele perioadei a doua, azotul și oxigenul, se găsesc în stare liberă sub formă de molecule mici, diatomice (N_2 și O_2) sau triatomice (O_3). În schimb, elementele perioadei următoare formează molecule mari: P_4 — instabil; P roșu, P violet, P negru — macromoleculare, stabile; S_8 și S plastic-macromolecular, ambele stabile. Cum se explică tendința spre polimerizare la elementele perioadelor a treia și mai mari?

2-123. Există molecule diferite care au același număr de electroni în configurația lor. Ele se numesc izoelectronice și au configurații identice. Recunoașteți și grupați moleculele izoelectronice și numiți configurațiile lor spațiale: a) NH_3 ; b) CO_3^{2-} ; c) SO_3^{2-} ; d) NO_3^- ; e) PO_3^{3-} ; f) BO_3^{3-} ; g) HNO_3 ; h) HCO_3^- ; i) PO_3^- ; j) ClO_3^- ; k) H_3O^+ ; l) SiO_4^{4-} ; m) NH_4^+ ; n) SiO_4^{2-} ; o) CH_4 ; p) ClO_4^- ; r) PO_4^{3-} ; s) PH_4^+ ; t) H_2O ; u) HF ; v) AsO_3^{3-} ; x) SeO_3^{2-} ; y) IO_3^- ; z) $\text{Te}(\text{OH})_6$; z') $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$; z'') $\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$; w) SiH_4 .

2-124. Folosind un sistem de axe de coordonate rectangulare $OxOyOz$, reprezentați molecula de BF_3 astfel încît nucleul atomului de B să fie în origine și una din legături să fie de-a lungul axei Ox . Determinați valorile coordonatelor Ox , Oy și Oz , știind că lungimea covalenței $\text{B}-\text{F} = 1,3 \times 10^{-10} \text{ m}$. Calculați apoi distanța dintre atomii de fluor și stabiliți dacă ea este mai mare (și cu cît) decît raza covalentă a fluorului ($r_a = 0,72 \times 10^{-10} \text{ m}$).

2-125. Dintre speciile moleculare date, la care în paranteză s-a menționat unghiul de valență, recunoașteți pe cele a căror configurație este analoagă moleculei de apă: a) Cl_2O ($\widehat{\text{ClOCl}} = 110,8^\circ$); b) N_2O ($\widehat{\text{NON}} = 180^\circ$); c) SO_2 ($\widehat{\text{OSO}} = 120^\circ$); d) NH_2^- ($\widehat{\text{HNH}} = 140^\circ$); e) ClO_2 ($\widehat{\text{OCIO}} = 110,5^\circ$); f) NO_2^- ($\widehat{\text{ONO}} = 134^\circ$); g) NO_2 ($\widehat{\text{ONO}} = 115,4^\circ$); h) CO_2 ($\widehat{\text{OCO}} = 180^\circ$); i) SnCl_2 ($\widehat{\text{ClSnCl}} = 100,3^\circ$); j) SnCl_2 ($\widehat{\text{ClSnCl}} = 120^\circ$). Enumerați caracteristicile după care puteți să recunoașteți analogia structurilor.

2-126. Numeroase elemente ale blocului *sp* formează combinații mixte cu halogenii și oxigenul (oxihalogenuri sau halogenoxizi). Unele dintre ele au formulă moleculară analoagă: a) COX_2 — halogenuri de carbonil, cu SOX_2 — halogenuri de tionil și XeOF_2 — fluorură de xenil; b) $\text{XO}_2\text{X}'$ — halogenuri de halogenil ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{X}'=\text{F}$), cu NO_2X — halogenuri de nitril; c) halogenuri de fosforil POX_3 , cu IOF_3 — fluorură de periodil. Reprezentați configurațiile moleculare și răspundeți dacă formulele moleculare analoage le corespund configurații geometrice identice sau nu. Discutați.

2-127. Stereochimia carbonului este deosebit de importantă, mai ales pentru chimia combinațiilor organice. Carbonul realizează, de asemenea, o varietate de configurații și structuri în cadrul combinațiilor anorganice. Analizați toate tipurile de configurații realizate de carbonul anorganic și dați câte un exemplu (vezi exercițiul 2-95).

2-128. Enumerați, analizați (și eventual reprezentați) toate tipurile de configurații geometrice realizate de către atomul de azot în combinațiile lui cu alte elemente. Dați câte un exemplu. Prin ce se deosebește stereochimia azotului de cea a omologilor săi cu *Z* mai mare?

2-129. Analizați și enumerați principalele tipuri de configurații geometrice care pot rezulta prin unirea atomului de sulf cu alți atomi. Dați câte un exemplu de specie moleculară neutră sau ionică, pentru fiecare caz.

2-130. Analizați și reprezentați principalele configurații (de tipul AB_nE_x) rezultate prin coordinarea atomilor în jurul atomului de iod, aflat în poziție de atom central. Menționați care din configurații pot fi realizate și de către atomii de clor și de brom.

2-131. Recunoașteți structura monomerului în fiecare din următorii polimeri: a) fluorură de telur (fig. 33-a); b) oxid de seleniu (fig. 33-b); c) fluorură de stibiu (fig. 33-c); d) clorură de beriliu (fig. 33-d); e) hidrură de fluor (fig. 33-e); f) trioxid de sulf (fig. 33-h); g) hidrură de bor (fig. 33-g).

2-132. În numeroase cazuri, polimerizarea moleculelor se realizează prin legături de hidrogen. Reprezentați polimerii: a) $(\text{H}_2\text{O})_n$ în

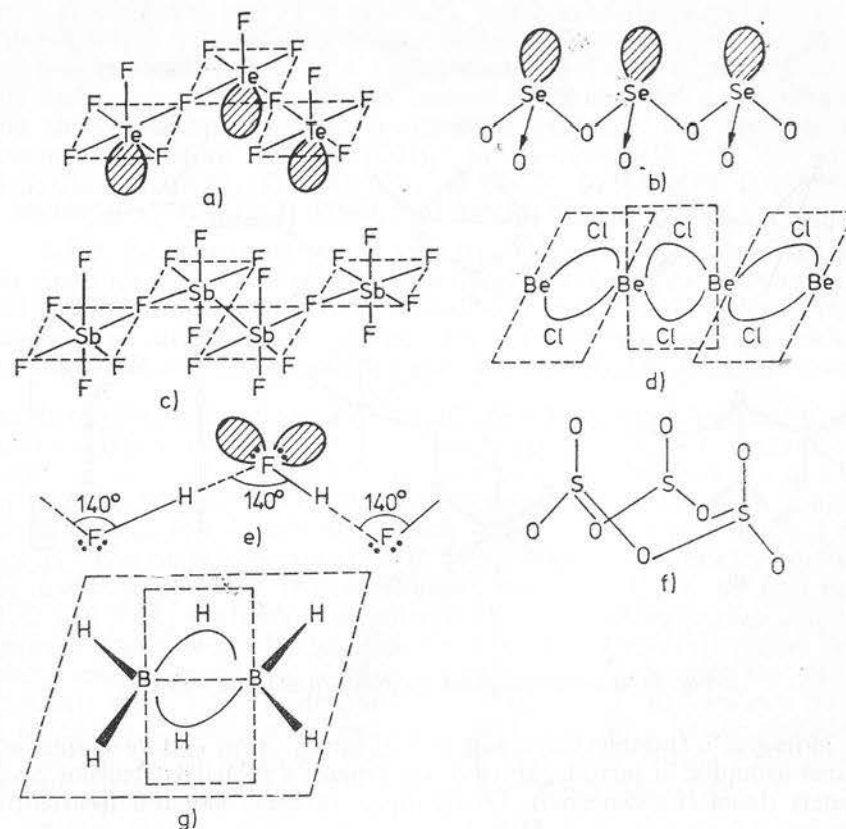


Fig. 33 Structura unor polimeri anorganici (ex. 2 — 131)

apă (unghiul dintre poziția moleculelor, 180°); b) H_2O în gheață (se formează câte două legături de hidrogen la fiecare moleculă); c) acid fluorhidric (unghiul dintre poziția moleculelor, $\sim 140^\circ$); d) acid azotic cu unghiul $\sim 120^\circ$.

2-133. Stereochimia moleculelor mai complicate pune problema posibilității sau imposibilității rotirii libere a unor părți din moleculă în jurul unor legături. Dacă nu există vreun impediment steric sau de altă natură, legătura simplă (σ) permite rotirea liberă a atomilor în jurul axei legăturii (prin axa legăturii înțelegând linia imaginară ce trece prin cele două nuclee). De asemenea, tripla legătură localizată permite rotirea liberă. Legătura π , cu multiplicitatea mai mică decât trei, fixează atomii, deci rotirea liberă este împiedicată. De asemenea, formarea legăturilor

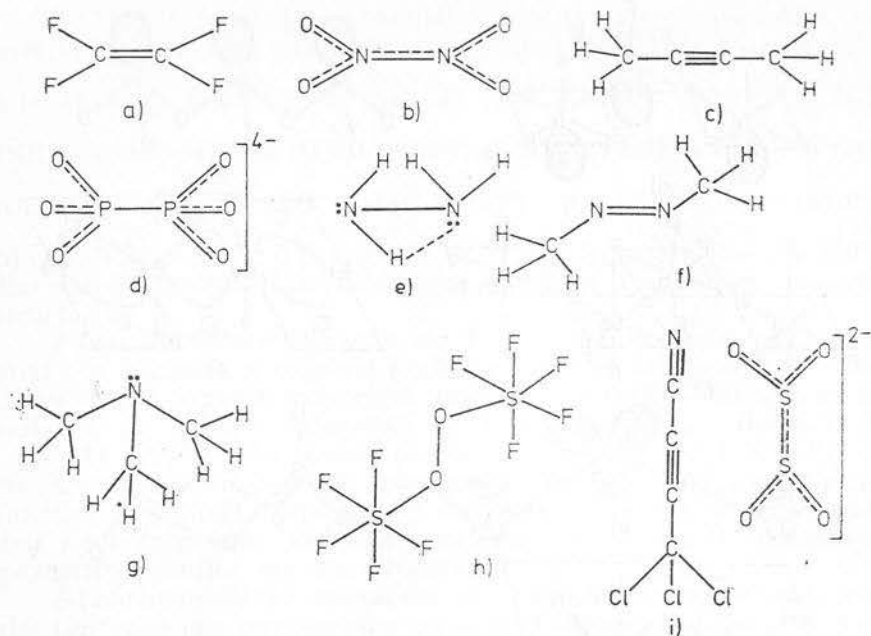


Fig. 34 Molecule conținând legături σ și π (ex. 2-133)

de hidrogen intramoleculare sau a legăturilor prin punte împiedică rotirea atomilor în jurul legăturii σ . Ca urmare a fixării legăturilor apar izomeri (izomeri geometrici). De exemplu, în cazul acidului hipoazotos

$(\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2)$ există structurile $\text{N}=\text{N}$ (*trans*) și $\text{N}=\text{N}$ (*cis*). I) Recunoașteți printre exemplele date în fig. 34 moleculele care conțin legături ce împiedică rotirea liberă a atomilor în jurul legăturii σ . II) Se știe că legăturile S—S derivă de la molecula de sulf elemental (S_8), care are o structură ciclică, în care U.V. este de $107,8^\circ$. Reprezentați următoarele molecule neutre sau ionice: a) S_8 ; b) $\text{HO}_3\text{S}-\text{S}-\text{SO}_3\text{H}$ (acid tritronic); c) $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ (anionul tetratationat); d) $\text{RO}_2\text{S}-(\text{S}_2)-\text{SO}_2\text{R}$ (unde $\text{R}=\text{CH}_3$, C_6H_5 etc.).

2-134. Numeroase molecule având o anumită compoziție și formulă moleculară bine determinate se pot prezenta în două (sau mai multe) forme izomere, care diferă prin modul de legare al atomilor între ei.

Dacă aceste forme se află în echilibru, într-o anumită proporție, ele se numesc forme tautomere. Formele tautomere se deosebesc de obicei prin poziția unui proton și a unei perechi de electroni, dar există și alte tipuri de tautomeri (adică de izomeri aflați în echilibru în soluție). Din rîndul exemplelor date, recunoașteți perechile tautomere și reprezentați structura lor: a) $\text{P}(\text{OH})_3$; b) $\text{Cl}-\text{S}-\text{S}-\text{Cl}$; c) $\text{HO}-\text{NO}$; d) $(\text{HO})_2\text{S}$; e) HAsO_2 ; f) $\text{HPO}(\text{OH})_2$; g) HSCN ; h) $\text{R}-\text{OCN}$; i) $\text{S}=\text{SCl}_2$; j) HOAsO ; k) RNCO ; l) HNO_2 ; m) $\text{HSO}_2(\text{OH})$; n) HNCS .

2-135. Se dau următoarele indicații. O specie moleculară conține doi atomi identici (E) între care există o legătură (E—E) deosebit de lungă ($1,47 \times 10^{-10}$ m), în jurul căreia rotirea este împiedicată. Fiecare atom se unește cu alți doi atomi identici (E'), formînd împreună cu legătura E—E o structură triunghiulară plană. La unul dintre atomii E, bisec-

toarea unghiului de valență $\widehat{\text{EEE}'}$ se află de-a lungul axei legăturii E—E, iar la celălalt atom, bisectoarea este perpendiculară pe legătura σ . Întreaga moleculă este plană. Numărul atomic total al moleculei este 18, iar masa moleculară 32. Unul dintre elemente este conținut în proporție de 87,5%. Specia moleculară dată se poate ioniza prin aditia a doi ioni E'^+ , cîte unul la fiecare atom E. Prin aceasta se modifică configurația moleculei (devine tridimensională), legătura E—E se scurtează ($1,42 \times 10^{-10}$ m) și atomii E se pot roti liber în jurul legăturii σ . Sarcina nucleară totală crește la douăzeci. Se cere: a) reprezentați configurația speciei moleculare neutre; b) idem a speciei moleculare cationice; c) determinați pe E și E' și denumiți cele două specii; d) explicați de ce în specia moleculară neutră rotirea în jurul legăturii σ este împiedicată, pe cînd în specia cationică rotirea este liberă; e) calculați momentul electric al moleculei neutre, după ce parcurgeți paragraful H.

2-136. Recunoașteți combinația chimică și reprezentați-i structurile în stare gazoasă și solidă din următoarele date: este o combinație liniară; în stare gazoasă este formată din molecule monomere, iar în stare solidă este polimerizată; în monomer nu există decît legături simple (σ) și nici o pereche de electroni neparticipanți la atomul central; monomerul nu are o configurație tridimensională și masa lui moleculară este 79,9; numărul atomic total este 38; în „miezul atomic” de gaz inert al elementelor componente sînt în total 22 electroni; numărul electronilor din O.M.B. σ este de trei ori mai mic ca cel din O.M.N.M.; elementul central (E) formează legături prin O.H.; polimerizarea se face cu schimbarea stării de hibridizare a orbitalilor atomului E; în polimer, orientarea orbitalilor hibridi este tridimensională; polimerul are structură de lanț; numărul electronilor care realizează legăturile în polimer este mai mare cu doi față de cel din monomer.

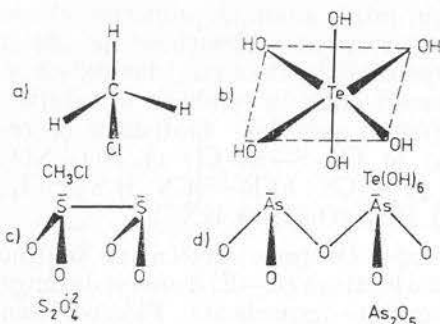


Fig. 35 Formule perspective (sau de perspectivă) ale unor molecule și ioni (ex. 2-137)

2-137. Pentru a reda într-un spațiu bidimensional, cum este foaia de hârtie, imaginea tridimensională a configurației moleculelor, stereo-chimia folosește mai multe modalități de reprezentare. Una dintre acestea sînt formulele de perspectivă, sau perspective. În aceste reprezentări se folosesc mai multe artificii și anume: se consideră un set de atomi aflați în același plan, ca fiind în planul hîrtiei. Legăturile dintre acești atomi, aflate de asemenea în planul hîrtiei, nu se evidențiază în vreun mod deosebit. Substituenții acestor atomi care ies din planul hîrtiei spre observator se reprezintă uniți de atomul sau atomii de referință prin linii îngroșate, care se lătesc, pentru a le reda în perspectivă; legăturile cu substituenții aflați în spatele planului hîrtiei se reprezintă prin linii punctate care se subțiază. În fig. 35 se dau cîteva exemple de formule perspective. Reprezentați formulele perspective pentru: a) hexafluorura de sulf; b) pentaclorura de fosfor; c) tetrafluorura de siliciu; d) hexafluorura de xenon; e) heptafluorura de iod.

H. Covalența deformată — polaritatea legăturilor.

Momentele electrice ale moleculelor

2-138. Cînd se unesc doi atomi cu electronegativitate diferită, adică miezul lor atomic de gaz inert atrage cu forță diferită electronii legăturii, aceștia din urmă se deplasează spre miezul atomic care are forța de atracție mai mare, adică spre elementul mai electronegativ. I) Considerînd cunoscute electronegativitățile elementelor, indicați, prin săgeată, sensul deplasării electronilor (adică sensul polarizării atomilor) pentru următoarele legături: a) S—Br; b) Se—Cl; c) N—Cl; d) C—S; e) N—H; f) N—F; g) F—O; h) O—Cl; i) F—Cl; j) F—Br; k) F—I; l) H—O; m) H—S; n) H—C; o) C—O; p) N—O. Pentru a răspunde

aveți la dispoziție cel mult două minute. Cronometrați timpul. Dacă ați reușit, cunoștințele pe care le aveți despre structura și proprietățile elementelor sînt corespunzătoare. Dacă n-ați reușit, revedeți exercițiile din capitolul I, paragrafele D și E. II) Cum se știe, deosebiriile dintre electronegativitățile elementelor provin din faptul că miezul lor atomic de gaz inert atrage cu o forță diferită electronii exteriori din stratul de valență. Calculați pentru elementele grupei a șaptea principală (halogenii) modul în care variază energia de interacțiune dintre miezul atomic și electronii stratului de valență, considerînd că pentru o apreciere semicantitativă se poate aplica relația 1-9, în care Z se înlocuiește cu sarcina miezului atomic z și n , numărul cuantic principal, cu n_{ef} . Dați răspunsul sub formă de tabel, care să cuprindă următoarele rubrici: simbolul elementelor, Z , sarcina miezului atomic (z), numărul cuantic principal al nivelului de valență (n_{ef}), energia potențială de interacțiune $E_p = -z^2e^2/4\pi\epsilon_0 n^2 = -27,2 \frac{z^2}{n^2}$ (eV). Discutați modul în care variază electronegativitatea în grupa halogenilor cu creșterea lui Z . Repetați calculul pentru elementele perioadei a treia. Discutați modul în care variază electronegativitatea elementelor în funcție de sarcina miezului atomic (z). Combinînd două cîte două elementele perioadei a treia cu un halogen, stabiliți perechea de atomi la care deplasarea electronilor este maximă și la care deplasarea este minimă. Unde se află ei în sistemul periodic? Există vreo pereche la care deplasarea electronilor este nulă? Coincid aceste concluzii cu cele care se desprind folosind scara electronegativităților lui Pauling? Verificați. III) În M.L.V. se apreciază că, în combinații, elementele dobîndesc sarcini parțiale ($\pm\delta$) ca urmare a polarizării atomilor, adică a deplasării electronilor legăturii în raport cu miezul atomilor care se unesc. Pauling consideră diferența dintre electronegativitățile a doi atomi ca o măsură nemijlocită a deformării covalenței și exprimă această măsură în „procent de caracter ionic al covalenței simple” (i) care se poate citi direct pe graficul din fig. 36 sau se poate stabili din anexa 7. Ce concluzie se desprinde din datele cuprinse în acest tabel cu privire la procentul maxim de caracter ionic al unei legături simple? Discutați. IV) Calculați cu metoda lui Pauling procentul de caracter ionic ($i\%$) pentru fiecare legătură de la punctul I. Aranjați legăturile în ordinea crescătoare a lui i .

2-139. Cu metoda dată în exercițiul 2-138, punctul II, se poate aprecia variația electronegativității elementelor în funcție de sarcina miezului atomic de gaz inert, z , considerînd pe aceasta ca fiind variabilă. De exemplu, pentru clor în combinațiile sale cu oxigenul se pot atribui lui z valori proporționale cu numărul de legături realizate. Astfel în HClO_4 sau ClO_4^- , $z = 14$, în HClO_3 sau ClO_3^- , $z = 12$, în HClO_2 sau ClO_2^- , $z = 10$, în HClO sau ClO^- , $z = 8$. Calculați energia potențială de interacțiune a miezului atomic cu electronii stratului de valență pentru

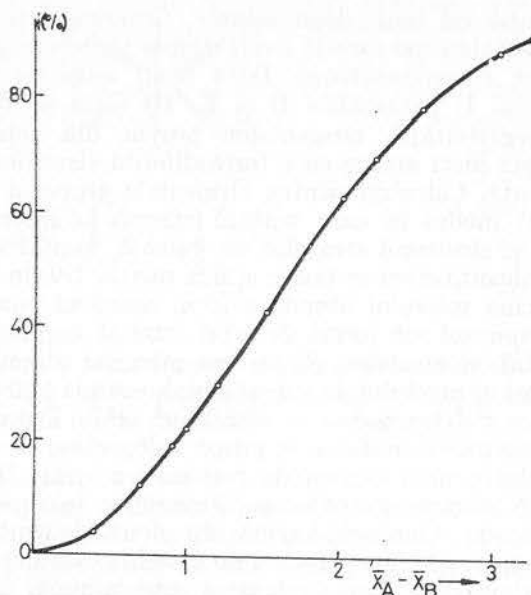


Fig. 36 Diagrama procentului de caracter ionic al unei legături simple σ ($i\%$) în funcție de diferența dintre electronegativitățile elementelor (ex. 2-138; III)

clor în combinațiile date și discutați variația electronegativității clorului cu creșterea stării lui de oxidare.

2-140. Calculați care dintre halogeni (E), Cl, Br sau I este mai electronegativ în combinația sa cu oxigenul, de forma HEO_3 . În toate cazurile $z = 12$; se recomandă aplicarea metodei de calcul utilizată în exercițiul 1-138, II.

2-141. I) Care dintre legăturile carbonului are caracter ionic mai pronunțat: cu fluorul, în CF_4 , sau cu aluminiul, în Al_4C_3 ? Care este sensul deplasării electronilor (polarizării atomilor) în fiecare caz? II) Care dintre combinațiile feroase, monoxidul (FeO) sau sulfura (FeS), au un caracter ionic mai pronunțat? Discutați și generalizați pentru combinațiile cu metalele, ale sulfului și ale oxigenului.

2-142. Deplasarea electronilor în legăturile deformate (polare) creează un excedent de sarcină negativă la atomul mai electronegativ (care este polarizat negativ) și un deficit la elementul cu electronegativitate mai scăzută (care este polarizat pozitiv). În M.L.V., excedentul de sarcină se notează cu $(-\delta)$, iar deficitul cu $(+\delta)$, coeficienții $\pm\delta$ reprezentând sarcinile parțiale ale atomilor implicați în legătura ce se consideră ca

fiind concentrată la nucleeele atomilor care se unesc. Valoarea acestor coeficienți se aproximează în M.L.V. cu ajutorul procentului de caracter ionic al unei legături simple (i) astfel: $\pm\delta = \pm i/100$ (2-15). I) Folosind valorile lui i , determinate în exercițiul 2-138 (IV), stabiliți și notați pe simboluri sarcina parțială a fiecărui atom ($\text{A}^{\delta-} - \text{B}^{\delta+}$). II) Aranjați legăturile în ordinea descrescătoare a sarcinilor parțiale ale atomilor.

2-143. Sarcina parțială a unui atom depinde de felul și numărul atomilor care se unesc și de multiplicitatea legăturii. Determinați sarcina parțială a atomului de azot în următoarele cazuri: a) ClNO ; b) NO_2Cl ; c) NH_3 ; d) NF_3 ; e) NH_2F ; f) HCN ; g) HNC ; h) NO_2^- ; i) HNO_2 .

2-144. Calculați, ținând cont de configurațiile hidrurilor, modul în care variază sarcina parțială a elementelor în hidrurile grupelor a cincea și a șasea principale, cu creșterea lui Z . Discutați.

2-145. Se știe că existența protonului liber nu este posibilă în medii condensate (lichid și solid) unde el se atașează la speciile moleculare purtătoare de perechi de electroni neparticipanți, cu care realizează legături coordinative. În apă rezultă cationul hidroniu. Știind că sarcina pozitivă adusă de proton se distribuie în mod egal la toți componenții cu electronegativitate mai mică (atomii de hidrogen), stabiliți sarcinile parțiale ale atomilor în cationul hidroniu (H_3O^+).

2-146. De la amoniac derivă două specii ionice, cationul amoniu (NH_4^+) și anionul amidură (NH_2^-). Stabiliți sarcinile parțiale ale azotului și hidrogenului în cei doi ioni, știind că sarcina pozitivă se distribuie în mod egal la atomii cu electronegativitate mai mică și sarcina negativă la atomul mai electronegativ.

2-147. Teoria electronică a lui Kossel consideră că legăturile dintre atomii cu caracter electrochimic diferit sînt de natură electrostatică (pură), ele luînd naștere între ionii încărcăți cu sarcini electrice elementare A^- și C^+ sau multipli întregi ai acestora A^{z-} și C^{z+} (unde A — anion și C — cation). Aplicînd metodele de calcul din M.L.V., verificați: a) pentru care legătură dintre doi atomi diferiți, procentul de caracter ionic (i) este maxim? Este acest procent de 100%? Ce concluzii se desprind? Care este sarcina parțială ($\pm\delta$) a acestor atomi? b) considerînd că sarcinile electrice se concentrează la nucleeele atomilor (M.L.V.), stabiliți care formulă $\text{H}^{\delta+} - \text{Cl}^{\delta-}$ sau $\text{H}^+ - \text{Cl}^-$ descrie mai corect starea moleculei de acid clorhidric gazos?

2-148. În legăturile heteronucleare ($\text{A}-\text{B}$), electronii sînt distribuiți asimetric în raport cu cele două nuclee și se prezintă prin urmare ca un dipol electric (un corp cu doi poli electrici, unul pozitiv și altul negativ). Centrele sarcinilor pozitive și negative nu coincid (fig. 37). Asemenea legături, numite polare, posedă un moment de dipol electric μ , care se calculează ca produsul dintre sarcina polilor ($\pm\delta e$) și distanța medie ($\bar{r}$) care separă cele două sarcini, $\mu = \delta e \bar{r}$ (relația 2-7). Momentul electric μ

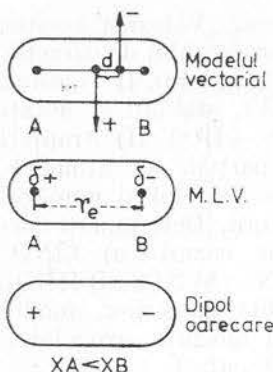


Fig. 37 Molecule polare reprezentate ca dipoli electrici (ex. 2-148)

se exprimă în C.m. Dacă se consideră că centrul sarcinilor se concentrează la nucleele atomice, respectiv că $\bar{r}$, distanța medie dintre sarcini, coincide cu distanța internucleară sau lungimea covalenței, atunci atomilor li se pot atribui sarcini electrice parțiale care reprezintă fracțiuni din sarcina electronului, sau multiplii fracționari ai acesteia, iar distanța dintre centrele sarcinilor coincide cu lungimea covalenței, o mărime care poate fi determinată experimental sau chiar calculată teoretic. Pentru calcularea sarcinilor parțiale s-a elaborat o metodă în cadrul M.L.V. (vezi exercițiul 2-142 și următorul). a) Calculați momentul electric al legăturii H—Cl din acidul clorhidric gazos știind că lungimea covalenței este de $1,27 \times 10^{-10}$ m. Comparați cu valoarea de $3,60 \times 10^{-30}$ C.m, determinată experimental pentru $\mu(\text{HCl})$. b) Considerând că sarcina electrică a hidrogenului ar fi $\delta = +1$ și a clorului $\delta = -1$ și distanța dintre ele egală cu lungimea covalenței, adică considerând legătura ca fiind „ionică”, ce moment electric rezultă pentru molecula HCl? Ce procent de caracter ionic are legătura HCl în realitate? Coincide valoarea calculată cu procentul de caracter ionic al legăturii (i) determinat prin M.L.V. (metoda lui Pauling)?

2-149. Considerând cunoscute energiile de ionizare ale primului electron (anexa 3), afinitățile pentru electron (anexa 4) și distanțele internucleare medii (în paranteze $\bar{r}$ în $\text{m} \times 10^{-10}$) pentru legăturile: F—Cl (1,65), F—Br (1,75); F—I (1,80); Cl—Br (2,1); Cl—I (2,3) și Br—I (2,5), determinați: a) diferența dintre electronegativitățile elementelor; b) șirul crescător al diferențelor dintre electronegativități.

2-150. Știind că polaritatea unei legături se exprimă prin momentul de dipol electric al legăturii (relația 2-6), a) calculați (prin metoda descrisă în exercițiul 2-148) momentul de dipol al legăturilor date în exerci-

țiul 2-149; b) discutați dependența polarității moleculelor de diferența dintre electronegativitățile elementelor ($\Delta\bar{X}_E$) și de distanța internucleară medie ($\bar{r}$). Stabiliți care dintre acești factori influențează mai puternic polaritatea?

2-151. După franciu, pentru care există relativ puține date, cesiul este elementul cu electronegativitatea cea mai mică. El formează cu halogenii (F, Cl, Br și I) legături cu caracter preponderent ionic. Calculați pentru care halogenură de cesiu (în stare gazoasă) momentul electric (μ) are valoarea cea mai mare și care este această valoare? Se cunosc coeficienții de electronegativitate (anexa 5) și distanțele internucleare (în $\text{m} \times 10^{-10}$) $\text{CsF} = 3,00$; $\text{CsCl} = 3,56$; $\text{CsBr} = 3,72$; $\text{CsI} = 3,95$.

2-152. O problemă similară celei anterioare (exercițiul 2-151) se pune și pentru hidrurile halogenilor. Ca urmare a creșterii razei atomilor în grupă, diferența dintre electronegativitățile hidrogenului și ale halogenilor scade, în schimb, distanțele internucleare cresc (vezi și exercițiul 2-149), astfel: HF (0,92); HCl (1,27); HBr (1,41); HI (1,60). În paranteză se dau valorile lui $\bar{r}$ în $\text{m} \times 10^{-10}$. Se cere să determinați și să discutați care dintre factorii influențează mai puternic variația polarității hidracizilor halogenilor: descreșterea electronegativității elementelor sau creșterea lungimii covalenței?

2-153. Cu datele cuprinse în tabelul 1 și anexele 5 și 7 verificați diagrama lui Pauling din fig. 36. Ce concluzii se desprind cu privire la precizia metodei? Discutați.

2-154. Momentul electric al unei legături este o mărime vectorială al cărui sens indică sensul deplasării (polarizării) electronilor legăturii. Reprezentați pentru moleculele date, sensul polarizării fiecărei legături:

Tabelul 1

Datele necesare verificării diagramei din fig. 36
(exercițiul 2-153)

Nr. crt.	Legătura A—B	Distanța A—B ($\text{m} \times 10^{-10}$)	$\mu_{\text{experimental}}$ ($\text{C} \cdot \text{m} \times 10^{-30}$)
1	H—F	0,92	6,37
2	H—Cl	1,28	3,60
3	H—Br	1,42	2,63
4	H—I	1,62	1,27
5	H—O	0,96	5,04
6	Li—Br	4,24	20,65
7	Na—Cl	2,38	28,35
8	K—Cl	2,70	33,36
9	Rb—Br	2,99	33,36
10	Cs—Cl	3,03	34,69

a) NH_3F ; b) NH_2OH ; c) HCN ; d) COS ; e) HNO_3 ; f) BF_3 ; g) CF_2Cl_2 ; h) $\text{XeF}(\text{ClO}_4)$; i) POCl_3 ; j) ZnS ; k) HSCN ; l) COF_2 ; m) NCl_3 și NF_3 ; n) CHCl_3 și CHI_3 ; o) CH_4 și CCl_4 ; p) OF_2 și Cl_2O ; r) CH_4 și SiH_4 ; s) OCS și TeCS ; t) HCN și ClCN . Pentru a răspunde, reprezentați configurația spațială a fiecărei molecule. Aveți la dispoziție douăzeci de minute (cronometrați timpul). Dacă nu ați reușit revedeți capitolul I, paragraful E și capitolul II paragraful G.

2-155. Momentele electrice ale moleculelor se calculează însumând vectorial momentele electrice ale legăturilor. Aplicând metoda de calcul elaborată în cadrul M.L.V., determinați momentele electrice ale moleculelor H_2O , H_2S , H_2Se și H_2Te și comparați valorile între ele. Se dau lungimile covalențelor (în $\text{m} \times 10^{-10}$): $\text{HO} = 0,96$; $\text{HS} = 1,33$; $\text{HSe} = 1,46$; $\text{HTe} = 1,69$ și U.V.: $\widehat{\text{HOH}} = 104,5^\circ$; $\widehat{\text{HSH}} = 92^\circ 12'$; $\widehat{\text{HSeH}} = 91,0^\circ$; $\widehat{\text{HTeH}} = 90^\circ$. Se consideră cunoscute electronegativitățile elementelor și valorile cuprinse în anexa 7. Discutați modul în care variază polaritatea hidrurilor grupei a șasea principale cu creșterea lui Z.

2-156. Care dintre cele două hidruri ale oxigenului: apa, H_2O , sau peroxidul de hidrogen, H_2O_2 , este mai puternic polară? Se dau: distanța $\text{OH} = 0,96 \times 10^{-10}$ m, unghiul de valență HOH în apă ($104,5^\circ$) și în H_2O_2 (98°); cele două legături OH în H_2O_2 fac un unghi diedru de 98° . Reprezentați cele două configurații.

2-157. Perechile de electroni neparticipanți contribuie și ele la valoarea momentului electric al moleculei. Cu câți C·m contribuie la momentul electric al moleculei de amoniac perechea de electroni neparticipanți, dacă momentul electric determinat experimental este de $4,97 \times 10^{-30}$ C·m, lungimea covalenței $\text{N}-\text{H}$ de $1,02 \times 10^{-10}$ m, distanța $\text{H} \dots \text{H}$ de $1,6 \times 10^{-10}$ m și unghiul de valență HNH de $106,5^\circ$. Înălțimea piramidei este de $0,38 \times 10^{-10}$ m. Se demonstrează geometric pentru molecula de amoniac faptul că înălțimea unei fețe laterale și muchia opusă formează un unghi de $118,5^\circ$. Reprezentați sensul polarizării electronilor în molecula de amoniac.

2-158. Momentul electric determinat experimental pentru amoniac este de $4,97 \times 10^{-30}$ C·m și pentru trifluorura de azot de numai $0,667 \times 10^{-30}$ C·m, deși valorile absolute ale diferențelor dintre electronegativitățile elementelor sînt apropiate $\bar{X}_{\text{N}} - \bar{X}_{\text{H}} = 0,9$ și $X_{\text{N}} - X_{\text{F}} = 1,0$, iar diferența dintre valorile unghiului de valență este prea mică pentru

a explica această deosebire ($\widehat{\text{HNH}} = 106,5^\circ$ și $\widehat{\text{FNF}} = 102,5^\circ$). Care este explicația?

2-159. Care dintre derivații halogenați ai metanului CH_3Cl sau CHCl_3 are polaritatea mai mare?

2-160. Tetraclorura de carbon este o moleculă tetraedrică, nepolară. Dar dacă doi atomi de clor se înlocuiesc cu un atom de oxigen, ce modificări se produc?

2-161. Se știe că moleculele a căror configurație este centrosimetrică au momentul electric resultant (μ_{mol}) egal cu zero, datorită anulării reciproce a momentelor electrice ale legăturilor. Dintre exemplele de molecule date, recunoașteți pe cele care sînt centrosimetrice, deci nepolare: a) CHCl_3 ; b) H_2O ; c) SF_6 ; d) PCl_5 ; e) NCl_3 ; f) SiF_4 ; g) $(\text{CN})_2$; h) CS_2 ; i) BeCl_2 ; j) CCl_4 ; k) IF_7 ; l) NH_2OH ; m) H_6TeO_6 ; n) SCL_4 .

2-162. Ce au comun următoarele molecule: a) TiBr_4 ; b) BCl_3 ; c) SeF_6 ; d) SiCl_4 ; e) PBr_5 ; f) CdI_2 ; g) MoF_6 ; h) H_4SiO_4 ; i) SO_3 ; j) $\text{B}(\text{CH}_3)_3$; k) NbCl_5 ; l) ZrCl_4 ; m) HgI_2 ; n) $\text{Te}(\text{OH})_6$; o) GeH_4 . Comparați configurația fiecăreia cu configurațiile date în exercițiul 2-95.

2-163. Următoarele molecule sînt polare ($\mu_{\text{mol}} \neq 0$): a) GeCl_4 ; b) SCL_4 ; c) TiCl_4 ; d) CHCl_3 ; e) BCl_3 ; f) SbCl_3 ; g) NCl_3 ; h) BrF_3 ; i) BeCl_2 ; j) SCL_2 ; k) Cl_2O ; l) TeI_4 ; m) ICl_2^- ; n) SiH_4 ; o) GeCl_2 ; p) BrF_5 . Pentru care dintre moleculele scrise, afirmația este eronată? Motivați răspunsul.

2-164. Se știe că pentru proprietățile electrice configurația geometrică a moleculelor are rol determinant. Astfel, toate moleculele centrosimetrice sînt nepolare ($\mu_{\text{mol}} = 0$) în schimb, marea majoritate a configurațiilor care conțin perechi de electroni neparticipanți au $\mu_{\text{mol}} \neq 0$. Analizați și stabiliți acele structuri de tipul AB_nE_x , reprezentate în exercițiul 2-95, care au întotdeauna momentul electric molecular finit, respectiv nenul ($\mu \neq 0$), adică sînt polare.

2-165. Este posibil ca molecule avînd perechi de electroni neparticipanți să aibă momentul electric molecular egal cu zero? Discutați pe bază de exemple.

2-166. Indicați răspunsul corect: a) moleculele tetraedrice de tip AB_4 sînt polare/nepolare; b) toate moleculele pseudotetraedrice AB_3E și AB_2E_2 (în care E perechi de electroni neparticipanți) sînt polare/nepolare; c) moleculele tetraedrice cu substituenți diferiți ca de exemplu AB_3C , AB_2C_2 , ABC_3 , ABCDE etc. sînt toate polare/nepolare.

2-167. Diferența dintre electronegativitatea carbonului și cea a oxigenului este relativ mare (calculați). Cu toate acestea monoxidul de carbon are un moment electric excesiv de mic $0,333 \times 10^{-30}$ C·m. Cum se explică? Se știe că legătura în monoxidul de carbon $\text{CO} = 1,13 \times 10^{-10}$ m este mai scurtă decît legătura dublă $\text{CO} = 1,21 \times 10^{-10}$ m.

2-168. S-a văzut în exercițiul 2-167 că diferența dintre electronegativitatea O și C este relativ mare. Cum se explică valoarea zero pentru momentul de dipol al CO_2 ? Este vorba de o anomalie? Discutați.

2-169. Momentul electric al monoxidului de azot este foarte mic ($0,533 \times 10^{-10}$ C·m) și distanța internucleară $\text{N}-\text{O} = 1,15 \times 10^{-10}$ m, este mai scurtă decât la legătura dublă. Ce se poate spune despre structura moleculei de monoxid de azot?

2-170. Molecula de ozon este homonucleară. Cu toate acestea, ea are un moment electric finit ($\mu = 1,73 \times 10^{-30}$ C·m). Cum se explică?

2-171. Analizați și răspundeți: a) ce numim legătură polară? b) ce numim moleculă polară? c) se poate ca o moleculă nepolară să conțină legături polare? Explicați; d) se poate ca din legături nepolare să rezulte molecule polare? e) metoda elaborată în cadrul M.L.V. (Pauling) pentru calcularea momentelor electrice ale legăturilor este precisă? f) pot exista legături prin O.H. care să fie nepolare? Motivați răspunsurile.

2-172. În M.O.M., contribuția inegală a funcțiilor de undă atomice (A și B) în funcția de undă a unei legături A—B (Ψ_{AB}) se exprimă prin coeficienții de contribuție c_a , și respectiv c_b , a căror valoare se poate stabili cu ajutorul coeficienților de electronegativitate $\bar{X}_A$, respectiv $\bar{X}_B$ (determinați în cadrul M.L.V.). Dacă $X_A > X_B$, adică atomul A este mai electronegativ ca B, contribuția lui Ψ_A este mai mare la formarea O.M.L. și mai mică la formarea O.M.A. și invers, Ψ_B contribuie mai mult la formarea O.M.A. și mai puțin la formarea O.M.L. Din condiția de normare rezultă că $c_a + c_b = 1$, iar conform relației 2-1, $\Psi_{AB} = c_a \Psi_A \pm c_b \Psi_B$. În tabelul 2 se dau câteva valori ale lui c_a și c_b în funcție de procentul de caracter ionic (i) al legăturii A—B. Stabiliți coeficienții de contribuție c_a și c_b la formarea O.M.L. și O.M.A. pentru moleculele diatomice: a) HF și b) FBr. Reprezentați grafic (prin cercuri de raze diferite) contribuția lui $c_a \Psi_A$ și $c_b \Psi_B$ la formarea O.M.L. și O.M.A., folosind diagrama energiei relative a O.M.

2-173. Considerând cunoscuți coeficienții de electronegativitate ai elementelor și folosind datele din tabelul 2, stabiliți valorile coeficienților de contribuție c_a și c_b pentru următoarele legături A—B: a) H—F; b) H—Li; c) O—H; d) H—Cl; e) H—N; f) Al—O; g) C—H; h) I—O; i) Sn—O, la formarea O.M.L. și O.M.A. Reprezentați grafic schema de principiu a nivelelor energetice pentru aceste legături.

2-174. Molecula heteroatomică cea mai simplă este hidrura de litiu (LiH). Reprezentați: a) energia relativă a O.M. ținând seama de valoarea coeficienților de contribuție c_H și c_{Li} pentru O.M.L. și O.M.A.; b) forma O.M. rezultată.

Coeficienții de contribuție c_a și c_b în funcție de procentul de caracter ionic al legăturii (exercițiul 2-172 și urm.)

Procentul de caracter ionic al legăturii i (%)	Contribuția funcțiilor de undă a doi atomi A și B când $\bar{X}_A > \bar{X}_B$, pentru formarea:					
	O.M.L.		Semnul lui ψ mol	O.M.A.		Semnul lui ψ mol
	c_a	c_b		c_a	c_b	
1	2	3	4	5	6	7
0	0,5	0,5	—	0,5	0,5	+
10	0,55	0,45	—	0,45	0,55	+
20	0,6	0,4	—	0,4	0,6	+
30	0,65	0,35	—	0,35	0,65	+
40	0,7	0,3	—	0,3	0,7	+
50	0,75	0,25	—	0,25	0,75	+
60	0,8	0,2	—	0,2	0,8	+
70	0,85	0,15	—	0,15	0,85	+
80	0,9	0,1	—	0,1	0,9	+
90	0,95	0,05	—	0,05	0,95	+
100	1,0	0	—	0	1,0	+

2-175. La formarea O.M. în hidrura de litiu din O.A. $1s$ ai H și $3s$ ai Li, se produce o interacțiune cu orbitalii $2p$ ai Li, care au o orientare favorabilă suprapunerii cu orbitalul $1s$ al H. Acest fenomen se cunoaște sub numele de „hiperconjugare”. Se formează următorii O.M. în ordine crescătoare a energiilor lor: O.M.L. $\sigma(s-p_y)$, O.M.N. $\pi p_x = \pi p_y$; O.M.A. σ^*s și O.M.A. σ^*p_y . a) Reprezentați grafic succesiunea O.M. și b) desenați forma O.M.L. $\sigma(s-p_y)$.

2-176. În molecula de acid fluorhidric, la formarea covalenței, concură cinci O.A. a) Cum se combină ei din punct de vedere energetic pentru realizarea legăturii (se ține seama de hiperconjugare)? Reprezentați schemele cele mai probabile ale energiei relative a O.A. și O.M. b) Calculați coeficienții de contribuție c_H și c_F considerând cunoscuți coeficienții de electronegativitate c) Reprezentați forma O.M.L. și O.M.A.

2-177. Luînd cazul general al unei molecule diatomice heteronucleare AB, în care B mai electronegativ ca A ambele fiind elemente ale perioadei a doua: a) reprezentați succesiunea O.M. ținînd cont de interacțiunile dintre orbitalii atomici s și p (hiperconjugare) și neținînd seama de aceasta. Comparați cu diagrama pentru moleculele diatomice homonucleare A_2 , fig. 123; b) reprezentați forma O.M.L. și O.M.A. pentru cazul de la punctul a.

2-178. Molecula triatomică heteronucleară cea mai simplă este monomerul BeH_2 (gazos). **a)** Întocmiți diagrama succesiunii O.M.; **b)** Reprezentați forma O.M. **c)** Determinați simbolul de stare fundamentală a moleculei. **d)** Determinați coeficienții de contribuție a orbitalilor atomici c_H și c_{Be} . **e)** Stabiliți ce valoare are momentul magnetic al moleculei? **f)** Determinați ce valoare are momentul electric de dipol: finită sau zero?

2-179. Molecula heteroatomică de dioxid de carbon este nepolară și conține pe lângă legăturile σ și legături π . Contribuția O.A. la formarea O.M. este însă diferită. **a)** Reprezentați diagrama succesiunii energetice a orbitalilor în molecula CO_2 , determinând în prealabil coeficienții de contribuție c_C și c_O ; **b)** Determinați termenul spectral fundamental al moleculei (simbolul de microstare).

2-180. O moleculă triatomică heteronucleară puternic polară este molecula apei. Reprezentați diagrama succesiunii energetice a O.M. și popularea lor cu electroni. Comparați cu molecula liniară nepolară a BeH_2 (exercițiul 2-178). Discutați.

2-181. Dioxidul de azot este ca și apa o moleculă triatomică, heteronucleară, polară, care însă comportă și deosebiri față de molecula apei. **a)** Calculați coeficienții de contribuție c_O și c_N și reprezentați diagrama succesiunii orbitalilor în molecula de NO_2 , precum și popularea lor cu electroni. **b)** Stabiliți simbolul termenului fundamental, știind că există un electron neîmperecheat într-un orbital molecular de nelegătură. **c)** Evidențiați deosebirile dintre moleculele H_2O și NO_2 . **d)** Determinați la care atom, O sau N, este electronul neîmperecheat.

2-182. Fiind cunoscută compoziția fosgenului (COCl_2), stabiliți șapte din principalele caracteristici ale moleculei (de exemplu: starea de hibridizare a O.A.; U.V.; configurația geometrică a moleculei; structuri limită; polaritatea legăturilor; momentul de dipol electric al moleculei; succesiunea energetică a O.M. și popularea lor cu electroni etc.). Se mai consideră cunoscuți de asemenea coeficienții de electronegativitate ai atomilor constituenți și razele covalente în $m \times 10^{-10}$: $r_C = 0,77$; $r_O = 0,73$; $r_{Cl} = 0,99$, cu care se poate calcula lungimea fiecărei covalențe simple (σ) folosind relația empirică a lui Schoemaker: $r_{AB} = r_A + r_B - 0,09 \times 10^{-10}(X_A - X_B)$ (2-7'), unde A și B două elemente careare (deci cu cât diferența dintre electronegativități este mai mare, cu atât covalența este mai scurtă). Lungimea legăturii duble $\text{C}=\text{O}$ este de $1,16 \times 10^{-10}$ m și U.V. $\widehat{\text{ClCCl}} = 111^\circ$.

2-183. Considerind cunoscute razele covalente ale elementelor (anexa 1) și electronegativitățile acestora (anexa 5), apreciați cu aproximație, folosind relația de 2-7', lungimea legăturilor covalente date în

exercițiul 2-152 și comparați cu valorile experimentale indicate în același exercițiu.

2-184. Calculați folosind relația lui Schoemaker (2-7') sarcinile electrice parțiale ale elementelor în combinațiile date în exercițiul 2-152, considerind cunoscute lungimile covalențelor și razele covalente ale elementelor (anexa 1). Coincid ele cu valorile determinate prin metoda lui Pauling din cadrul M.L.V.? Discutați precizia metodelor empirice și formulați concluzii.

2-185. Determinați, din punct de vedere al M.O.M., în șirul de mai jos, legăturile pe care le putem considera ca fiind preponderent ionice: **a)** $\text{Li}-\text{Cl}$; **b)** $\text{Cs}-\text{Cl}$; **c)** $\text{Al}-\text{F}$; **d)** $\text{Al}-\text{Cl}$; **e)** $\text{Zn}-\text{O}$; **f)** $\text{Zn}-\text{S}$; **g)** $\text{Li}-\text{H}$; **h)** $\text{Cs}-\text{H}$; **i)** $\text{Fe}-\text{O}$; **j)** $\text{Fe}-\text{S}$; **k)** $\text{Te}-\text{Cl}$.

2-186. Recunoașteți, printre exemplele următoare, combinațiile ionice (în paranteză se indică temperatura de topire în $^\circ\text{C}$): **a)** FeI_3 (177); **b)** FeCl_3 (674); **c)** FeCl_2 (1 420); **d)** CaI_2 (575); **e)** CaCl_2 (772); **f)** CaO (2 570); **g)** Al_2I_6 (191); **h)** AlCl_3 (194 la 5,2 at); **i)** Al_2O_3 (2 050); **j)** NaCl (801); **k)** MgCl_2 (712); **l)** SiCl_4 (-70); **m)** PCl_3 (-91). Discutați în mod deosebit punctele j, k, h, l și m, în legătură cu variația caracterului ionic al combinațiilor în perioade. Caracterul ionic ori molecular al unei combinații chimice în care componentii sînt uniți prin legături polare ($\mu \neq 0$) este determinat de modul în care se aranjează atomii în stările condensate (lichidă și mai ales solidă). Se pot forma fie rețele cristaline (sau lichide) moleculare polare, din molecule polare (cu moment electric nenul) unite între ele prin forțe de coeziune van der Waals slabe (vezi paragraful următor), fie rețele cristaline (sau lichide) ionice, în care există atomi sau radicali încărcăți cu sarcini electrice pozitive (cationii) și negative (anionii) care alternează, astfel încît sarcina electrică globală să fie zero și care sînt uniți prin forțe preponderent electrostatice puternice. În aceste cazuri nu se mai disting molecule, adică nu mai există formațiuni închise separate prin bariere de potențial cum sînt moleculele, ci întregul cristal, sau întreaga cantitate de lichid, reprezintă un sistem unitar. Acestea din urmă sînt substanțele ionice. Ele se recunosc după proprietățile lor macroscopice caracteristice: temperaturi de topire înalte, de ordinul sutelor de grade (care depășesc în multe cazuri mii de grade Celsius), conductibilitatea electrică în stare lichidă (topită) și în soluție, solubilitatea în solvenți polari ș.a.

2-187. Se pot forma legături nepolare ($\mu = 0$) cu O.A. hibridizați? Motivați și exemplificați răspunsul.

2-188. Hidrura cu formula N_2H_4 are un moment electric nenul ($\mu \neq 0$), deși molecula, aparent, este simetrică și deci momentul electric resultant ar trebui să fie zero. Cum se explică această anomalie?

2-189. Diclorura de disulf (sau protoclorura de sulf), S_2Cl_2 , are un moment electric determinat experimental, egal cu $2,88 \times 10^{-30}$ C.m.

lungimea covalenței S—Cl este de $2,0 \times 10^{-10}$, iar cea a legăturii S—S de $2,1 \times 10^{-10}$ m. Diclorura de disulf poate exista în mai multe forme izomere („cis” și „trans”). Pentru forma „trans” (neplană), unghiul

∠SCl este de $104,5^\circ$, iar unghiul diedru dintre planele care conțin legăturile S—Cl este în medie de 92° . Forma cis este plană. Reprezentați cele două forme izomere ale S_2Cl_2 și calculați ce procent de formă trans conține protoclorigura lichidă?

2-190. Valoarea observată a momentului electric pentru molecula azoasă de BrF_5 este de $5,0 \times 10^{-30}$ C·m, iar pentru BrF de $4,3 \times 10^{-30}$ C·m. Lungimea a patru covalențe F—Br este de $1,8 \times 10^{-10}$ m, iar una este mai scurtă, fiind de $1,7 \times 10^{-10}$ m. Toate unghiurile sînt egale. Calculați contribuția perechii de electroni neparticipanți la valoarea momentului electric al moleculei.

2-191. Momentul electric al moleculei de acid sulfhidric sau hidrogen sulfurat este de $3,1 \times 10^{-30}$ C·m. Lungimea covalenței se poate calcula cu ajutorul relației 2-7. Comparați cu valoarea experimentală de $1,33 \times 10^{-10}$ m și determinați unghiul de valență $\widehat{HSH}$ în hidrogenul sulfurat. Valoarea determinată experimental este de 92° . Procentul de caracter ionic al legăturii este de 10%.

2-192. Pentru moleculele diatomice ale halogenurilor de halogeni s-au determinat valorile momentelor electrice (în paranteză, în $Cm \times 10^{-30}$): $CFCl$ (2,9); FBr (4,3). Calculați momentul electric pentru ClF_3 și BrF_3 dacă în ambele molecule U.V. $\approx 86,5^\circ$.

2-193. I) Momentul electric determinat experimental pentru hidrogenul sulfurat H_2S este de $3,1 \times 10^{-30}$ C·m. Unghiul de valență este de 92° . Ce moment electric rezultă pentru legătura H—S? **II)** Știind că momentul electric pentru molecula de hidrogen disulfurat este de $3,9 \times 10^{-30}$ C·m și considerînd că molecula poate să existe în două forme: una plană, cis, și una distorsionată, trans, cu unghiul diedru între planele care conțin legătura S—H de aproximativ 90° (legăturile S—H sînt reciproc perpendiculare), calculați proporția de formă cis și trans în hidrogenul

disulfurat. Se mai dă U.V. $\widehat{SSH}$ în H_2S_2 care este de 95° .

2-194. Carbonul realizează numeroase combinații în stare hibridizată sp^2 . Dintre acestea se pot da ca exemplu: acetona $(CH_3)_2CO$; ureea $(NH_2)_2CO$; halogenurile de carbonil F_2CO , Cl_2CO (fosgenul), Br_2CO ; acidul carbonic H_2CO_3 ; aldehida formică H_2CO etc. Reprezentați configurațiile moleculelor enumerate și sensul polarizării electronilor pentru fiecare legătură. Apreciați dacă este cazul unor molecule nepolare, slab polare sau puternic polare. Argumentați răspunsul. Deduceți care dintre molecule are polaritatea cea mai mare.

2-195. La oxoacizi, polaritatea legăturilor este hotărîtoare pentru tăria acidului, și anume, se poate aprecia, cu oarecare aproximație, că, în general, cu cît asimetria norului electronic este mai mare în acid (și/sau mai mică în oxoanionul său), acidul este mai tare. Calculînd sarcinile parțiale ale atomilor în oxoacizii clorului, determinați ordinea crescătoare a tăriei acizilor. Se consideră cunoscute electronegativitățile elementelor. Se consideră lungimea legăturii OH ca fiind constantă.

2-196. Analizați ca în exercițiul 2-195: **a)** modul în care variază tăria oxiacizilor în seria H_4SiO_4 , H_3PO_4 , H_2SO_4 și $HClO_4$; **b)** idem pentru seria $HClO_3$, $HBrO_3$, HIO_3 ; **c)** care dintre acizi este mai tare, acidul sulfuric sau acidul cromic (H_2CrO_4)?

2-197. I) Se dau următoarele valori pentru momentele de dipol ale unor alcooli și fenoli (în paranteză în $C \cdot m \times 10^{-30}$): CH_3OH (5,64), C_2H_5OH (5,64), C_3H_7OH (5,5), C_4H_9OH (5,5), $C_5H_{11}OH$ (5,57), C_6H_5OH (5,70). Din valorile date rezultă că alcoolii și fenolii au practic toți același moment electric (în medie $5,6 \times 10^{-30}$ C·m). Cum se explică? **II)** Calculați valoarea momentului electric al legăturii HO (μ_{HO}) în apă din valoarea momentului electric determinată experimental pentru molecula monomeră de H_2O care este de $6,10 \times 10^{-30}$ C·m. Comparați cu valorile pentru μ_{HO} din alcooli și fenoli și discutați.

2-198. Momentul electric al legăturii C—Cl este de $5,17 \times 10^{-30}$ C·m. Calculați dacă cei trei derivați orto, meta și para diclorobenzen au sau nu aceeași valoare a momentului electric.

2-199. Derivații para ai benzenului cu substituenți identici au, în general, moment electric nul, datorită anulării reciproce a momentelor legăturilor. Anularea se produce însă numai dacă se respectă o anumită condiție. Indicați care este acea condiție și, în aceeași ordine de idei, explicați de ce momentul electric al hidrochinonei (para-difenol) are o valoare finită și relativ mare a momentului electric: $5,47 \times 10^{-30}$ C·m. Reprezentați structura hidrochinonei.

2-200. Se cere să dați cîte un exemplu de molecule anorganice care să prezinte următoarele caracteristici: **a)** o moleculă poliatomică liniară, cu moment electric nul; **b)** o moleculă poliatomică liniară cu moment electric mare; **c)** o moleculă triatomică angulară cu moment electric nul; **d)** o moleculă triatomică angulară cu moment electric finit ($\mu \neq 0$); **e)** o moleculă tetraatomică plană cu moment electric nul; **f)** o moleculă tetraatomică plană cu moment electric mare; **g)** o moleculă tetraatomică piramidală cu moment electric nul; **h)** o moleculă tetraatomică în formă de T cu moment electric finit. Eliminați, dacă există, cazurile imposibile.

2-201. Analizați și răspundeți: **a)** benzenul este nepolar, dar borazolul ($B_3N_3H_6$ — ciclic), care are structura analoagă benzenului cum este: polar sau nepolar? **b)** amoniacul este polar, dar fosfina (PH_3) este și

a polară? c) trifluorura de fosfor (PF_3) este polară, dar triclorura de fosfor (PCl_3) are polaritate mai mare sau mai mică? d) decaoxidul de tetrafosfor (P_4O_{10}) este polar sau nepolar, dar hexaoxidul de tetrafosfor (P_4O_6)? e) fer pentacarbonilul, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, și nichel tetracarbonilul, $\text{Ni}(\text{CO})_4$, în care electronii atomilor de Fe și respectiv Ni sînt toți cuplați prin autocuplare, vezi paragraful F), sînt polari, sau nepolari? f) CO este slab polar, dar PbO ? g) TeF_6 și SF_6 au structură analoagă?

... Legături intermoleculare prin interacțiuni de polarizație van der Waals (forțe de coeziune). Fenomene de polarizație mutuală

2-202. Speciile moleculare neutre sau ionice, saturate din punct de vedere al valenței atomilor, interacționează mutual prin forțe van der Waals sau de coeziune. Aceste forțe generează stările condensate ale substanțelor: starea lichidă și cea solidă și reprezintă cele mai slabe interacțiuni dintre nuclee și electroni. Forțele van der Waals se compun din *trei tipuri de interacțiuni*, energia acestora putînd fi exprimată printr-o relație matematică proprie avînd forma generală: $U = -A/r^6$ (relația 2-8). Se vede că energia de interacțiune (U) este negativă, aceasta însemnînd că forțele van der Waals determină întotdeauna atracția dintre molecule. Raza de acțiune a acestor forțe (r) este foarte mică (de ordinul a 2-3 diametre moleculare) și scade rapid cu creșterea distanței, energiile de interacțiune fiind invers proporționale cu puterea a șasea a distanței dintre nucleele cele mai apropiate a două molecule vecine. Apropierea dintre molecule, determinată de forțele de coeziune van der Waals, s-ar face pînă la contopirea totală a moleculelor, dacă concomitent nu s-ar naște forțe repulsive între electronii învelișurilor exterioare ale moleculelor și între nucleele slab ecranate (ca de exemplu în moleculele H_2 , HF, H_2O etc.). Aceste forțe sînt mai slabe ca cele atractive și au o rază de acțiune mai mică. Energia potențială a interacțiunilor repulsive este dată de expresia $U_R = +A'/r^{12}$ (2-8'). Raza de acțiune a forțelor atractive este de $(3-4) \times 10^{-10}$ m și tăria forțelor scade cu puterea a șaptea a distanței intermoleculare: $F = A'/r^7$ (relația 2-8''). Teoria despre forțele intermoleculare van der Waals a fost dezvoltată de fizicianul F. London (1929), care a stabilit că ponderea cea mai mare a interacțiunii intermoleculare o au așa-numitele forțe de dispersie sau forțe London, de natură cuantică (forțe de schimb cuantice). Acestea apar datorită oscilației electronilor din moleculă, în jurul nucleelor constituyente, oscilație care nu este determinată de vreo cauză exterioară, de însăși caracterul incert, de distribuție probabilistică a electronilor

în jurul nucleului. Prin calcule mecanic-cuantice, London a stabilit că oscilațiile sincrone ale unei perechi de molecule vecine, $-|\rightarrow-|\rightarrow$, apar mai des și determină o stabilitate mai mare decît oscilațiile asincrone, $\leftarrow|-\rightarrow|$. În primul caz, fiecare moleculă devine un dipol instantaneu, $\begin{smallmatrix} + \\ | \\ - \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} - \\ | \\ + \end{smallmatrix}$, cele două molecule vecine atrăgîndu-se prin forțe electrostatice dintre dipolii induși: dipol (instantaneu)-dipol (instantaneu). În momentul următor (după cca $10^{-8}-10^{-10}$ s), oscilația continuîndu-se în sens opus, moleculele revin la starea de echilibru cînd centrul sarcinilor pozitive și negative coincide, pentru ca apoi oscilația să se continue în sens opus $\begin{smallmatrix} - \\ | \\ + \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} + \\ | \\ - \end{smallmatrix}$ etc., cu o frecvență caracteristică ν . Energia (potențială) de atracție dintre dipolii instantanei (U_L) rezultă din relația $U_L = -3h\nu\bar{\alpha}^2/4r^6$ (2-9). Aceasta corespunde unei forțe de atracție $F_L = 9h\nu\bar{\alpha}^2/2r^7$ (relația 2-9'), în care $\bar{\alpha}$, polarizabilitatea medie a moleculei (m^3), este o constantă caracteristică fiecărei specii moleculare și este o măsură a deformabilității învelișului electronic sub influența unui cîmp electric exterior. Valoarea lui $\bar{\alpha}$ se determină prin măsurători ale refracției moleculare folosind relația lui L. V. Lorentz și H. A. Lorentz: $R_M = (4/3)\pi N\bar{\alpha} = (n^2-1)M/(n^2+2)d = [(n^2-1)/(n^2+2)]V$ (relația 2-10) sau $\bar{\alpha} = (3/4\pi N)[(n^2-1)/(n^2+2)]M/d = (3/4\pi N)[(n^2-1)/(n^2+2)]V$ (relația 2-10') unde N — numărul lui Avogadro, M — masa moleculară și d — densitatea substanței, iar n — indicele de refracție. În majoritatea cazurilor, contribuția cea mai mare la coeziunea moleculară o au forțele de dispersie, iar în cazul moleculelor nepolare, contribuția este de 100%. Moleculele care posedă moment electric permanent interacționează și prin dipolii lor permanenți, prin forțe de orientare (Keesom). Contribuția acestora la energia de interacțiune se deduce din relația $U_K = -\mu_1^2\mu_2^2/24\pi^2\epsilon_0^2kT r^6$ (relația 2-11), unde μ — momentul electric permanent; k — constanta lui Boltzman, T — temperatura absolută. Se vede că tăria acestor interacțiuni variază invers proporțional cu temperatura absolută, deoarece creșterea temperaturii perturbă orientarea reciprocă a dipolilor (datorită agitației termice), micșorîndu-se tăria interacțiunilor dipol-dipol. Ca urmare a orientării reciproce a dipolilor, aceștia interacționează mutual, determinînd o creștere a momentului electric cu o cantitate denumită dipol indus. Această interacțiune se cunoaște sub denumirea de forțe de inducție sau forțe Debye. Energia de interacțiune corespunzătoare (U_D) rezultă din relația $U_D = -\alpha\mu^2N/2\pi\epsilon_0 r^6$ (relația 2-12). Aceste trei tipuri de interacțiune asigură coeziunea moleculară. Contribuția lor este însă inegală. În tabelul 3 se dau cîteva valori calculate pentru cota de contribuție la energia de interacțiune a celor trei componente U_L , U_K și U_D din care rezultă că, în general, interacțiunilor London le revine cea mai mare cotă parte din energia

Tabelul 3

*Interacțiunile van der Waals (de coeziune) pentru
diferite molecule (exercițiul 2-202)*

Molecula	Cota de contribuție (%) la interacțiunile van der Waals a interacțiunilor de		
	Inducție (Debye)	Orientare (Keesom)	Dispersie (London)
H ₂ O	4,1	76,9	19,0
NH ₃	5,4	44,6	50,0
HCl	4,2	14,4	81,4
HBr	2,2	3,3	94,5
HI	0,4	0,1	99,5
CO ₂	0	0	100,0

de interacțiune intermoleculară (coeziunea moleculară). **a)** Reprezentați grafic variația relativă a energiei interacțiunii van der Waals între două molecule, în funcție de distanța intermoleculară, ținând seama că în afara interacțiunilor atractive se nasc și interacțiuni repulsive a căror energie variază invers proporțional cu distanța la puterea a douăsprezecea, adică se intensifică cu descreșterea distanței intermoleculare (luați ca model diagrama din fig. 21). **b)** Arătați între cine se stabilesc interacțiunile atractive și între cine interacțiunile repulsive. **c)** Calculați de câte ori scade energia interacțiunii van der Waals când distanța crește de două ori? de trei ori? de zece ori?

2-203. Forțele de interacțiune de tip London, numite și de dispersie, sînt forțe de polarizație, de natură cuantică. Ele acționează între toate moleculele nepolare, polare sau ionice și, în general, între toate particulele, fiind determinate de atracția dintre dipolii instantanei care iau naștere și dispar cu o frecvență ν caracteristică (exercițiul 2-202). Această frecvență se poate determina din variația refracției moleculare cu lungimea de undă a luminii, adică din fenomenul de dispersie a luminii, de aici și denumirea de forțe de dispersie, dată forțelor London. Dipolii instantanei apar datorită oscilației învelișului electronic în raport cu nucleul. Această oscilație se poate reprezenta printr-o imagine intuitivă, folosind teoria Bohr-Sommerfeld, care prevede rotirea electronului în jurul nucleului pe orbite circulare și eliptice (fig. 49), electronii oscilînd de o parte și de alta a nucleului. De asemenea, relația de incertitudine a lui Heisenberg stabilește că electronii în atom nu se pot localiza cu precizie, existînd o probabilitate variabilă de a-i găsi în spațiul din jurul nucleului. Deformabilitatea învelișului electronic se exprimă printr-o

mărimă caracteristică fiecărui atom, ion sau moleculă, numită polarizabilitate (α), care are dimensiuni de volum (m³ sau cm³, vezi ex. 2-202). Cu cît polarizabilitatea este mai mare, se induce un moment mai mare și energia de interacție London (U_L) este mai puternică, vezi relația 2-9, iar pentru specii diferite relația 2-9". Pentru că există dificultăți în determinarea frecvenței (ν), se înlocuiește $h\nu$ cu o mărime proporțională cu E_i — energia de ionizare a primului electron din moleculă. În acest caz $h\nu = cE_i = X$ (relația 2-13), unde $c \approx 2,25$ și X este o mărime determinată experimental din viscozitatea gazelor la temperaturi înalte. Relația lui London transcrisă pentru X este $U_L = -3\bar{\alpha}^2 X/4r^6$ (relația 2-13') și pentru două specii moleculare diferite $U_L = -3\bar{\alpha}_1\bar{\alpha}_2 X_1 X_2/2(X_1 + X_2)r^6$ (relația 2-13").

Calculați, în kJ · mol⁻¹, energia interacțiunii London pentru moleculele monoatomice de gaz inert: He, Ne, Ar, Kr și Xe. Discutați variația valorilor obținute în grupă cu creșterea lui Z . Care factor are influență mai mare asupra energiei de interacțiune dintre moleculele monoatomice: creșterea razei (numitorul relației 9-13") sau creșterea polarizabilității, α , care se produce concomitent cu creșterea razei? Se consideră cunoscute valorile lui X : 55,3 (He); 49 (Ne); 34,2 (Ar); 31,4 (Kr) și 29,0 (Xe); polarizabilitățile moleculelor monoatomice (α în m³ × 10⁻³⁰): 0,20 (He); 0,39 (Ne); 1,63 (Ar); 2,46 (Kr) și 4,00 (Xe), precum și distanțele intermoleculare apreciate din distanța internucleară din rețelele cristaline (în m × 10⁻¹⁰) 2,6 (He), 3,0 (Ne), 3,8 (Ar), 4,1 (Kr) și 4,3 (Xe).

2-204. Se știe că solubilitatea unei substanțe într-un solvent dat este cu atît mai mare, cu cît energia interacțiunii dintre solvent și solut este mai mare. În cazul elementelor grupei a opta principală, interacțiunile sînt de tip London. Stabiliți, folosind datele din exercițiul 1-203, care dintre gazele inerte, argonul sau kriptonul, se dizolvă mai ușor în xenon lichid. Fiind calcule comparative se neglijează forțele repulsive.

2-205. Elementele halogene F, Cl, Br și I în stare liberă se găsesc sub formă de molecule diatomice nepolare. În stări condensate aceste molecule interacționează prin forțe de coeziune London. **a)** Determinați energia de interacțiune dintre molecule (U_L în kJ · mol⁻¹) pentru fiecare halogen, considerîndu-se cunoscute energia de ionizare a primului electron (eV) din molecula diatomică: ~11 (F₂); 11,5 (Cl₂); 10,5 (Br₂); 9,3 (I₂); polarizabilitatea medie a moleculelor diatomice de halogen, $\bar{\alpha}$ (m³ × 10⁻³⁰): 1,16 (F₂); 4,6 (Cl₂); 6,9 (Br₂) și 11 (I₂) și distanțele intermoleculare aproximative (m × 10⁻¹⁰): 2,70 (F₂); 3,60 (Cl₂); 3,80 (Br₂) și 4,30 (I₂). **b)** Discutați tăria coeziunii intermoleculare la halogeni și, știind că de aceasta depind proprietățile fizice ale elementelor cum sînt: punctele de fierbere (P_f), punctele de topire (P_t), entalpiile molare de vaporizare la punctul de fierbere (ΔH_{vap} — cantitatea de căldură absor-

bită la punctul de fierbere, la temperatură și presiune constantă, pentru a vaporiza prin fierbere un mol de lichid), entalpiile molare de topire (ΔH_{top} — cantitatea de căldură absorbită de un mol de substanță, la temperatura de topire, pentru a trece din stare solidă în cea lichidă), temperaturile critice (T_{cr} — temperatura maximă la care un gaz poate fi trecut în stare lichidă prin comprimare), solubilitatea în solvenți nepolari (CCl_4 , CS_2 , C_6H_6 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$, alcani lichizi etc.). Întocmiți un tabel în care, prin săgeată, indicați creșterea acestor proprietăți la halogeni, odată cu sensul crescător al razei atomice, al lui $\bar{\alpha}$ (polarizabilitatea medie moleculară) și a energiei de interacțiune, U_L . Discutați relațiile de interdependență dintre proprietăți.

2-206. Dacă se cunosc polarizabilitățile atomilor și legăturilor ce compun moleculele, se poate stabili cu suficientă exactitate polarizabilitatea moleculară medie, acestea fiind aditive. Considerându-se cunoscute polarizabilitățile medii ale următoarelor legături (în $\text{m}^3 \times 10^{-30}$): $-\text{C}\equiv$, legătură triplă (1,42); $-\text{N}\equiv$, legătură triplă (0,83), $\text{H}-$ (0,40); $\text{Cl}-$ (2,30); $\text{Br}-$ (3,45); $\text{I}-$ (5,50), determinați polarizabilitățile acidului cianhidric și ale halogenurilor de nitril rezultate (formal) prin substituirea hidrogenului în acidul cianhidric cu clor (ClCN), brom (BrCN) și respectiv iod (ICN). Stabiliți modul în care variază polarizabilitatea medie ($\bar{\alpha}$ în m^3) cu creșterea razei atomice. Discutați cauzele care determină o asemenea variație, precum și influența pe care o are această variație asupra proprietăților fizice ale substanțelor.

2-207. Relațiile de calcul pentru interacțiunile de tip London evidențiază faptul că, odată cu creșterea polarizabilității moleculelor, coeziunea dintre ele crește (relațiile 2-9 și 2-13'). Paralel cu U_L cresc valorile constantelor fizice: punct de topire, punct de fierbere, temperatură de sublimare etc. Cum se explică în acest caz faptul că diamantul, în care polarizabilitatea carbonului este de $0,83 \times 10^{-30} \text{m}^3$, are temperatura de vaporizare (sublimare) aproape de $4\,000^\circ\text{C}$, pe când metanul în care polarizabilitatea carbonului este de $1,03 \times 10^{-30} \text{m}^3$ se vaporizează (fierbe) la -161° , deci cu peste $4\,000^\circ\text{C}$ mai jos?

2-208. În cazul moleculelor polare, în afara interacțiunilor cuantice de dispersie, între molecule mai acționează și forțele de orientare (U_K) și de inducție (U_D) determinate de existența dipolilor permanenți (μ). Se consideră cunoscute: polarizabilitatea medie a moleculei HCN (exercițiul 2-206), electronegativitatea elementelor, polaritatea medie a moleculelor ($8,20 \times 10^{-30} \text{C}\cdot\text{m}$), lungimea covalențelor (în $\text{m} \times 10^{-10}$) pentru legăturile $\text{H}-\text{C}$ (1,07) și $\text{C}\equiv\text{N}$ (1,15), distanța $\text{H}-\text{N}$ dintre două molecule vecine apreciată ca fiind de cca ($2,6 \times 10^{-10} \text{m}$), prima energie de ionizare a moleculei HCN (cca 15eV); de asemenea, se aproximează că energia de excitare X este cu 60% mai mare ca energia de ionizare. Moleculele sînt unite și prin legături de hidrogen (U_H), care adaugă

la energia de interacțiune a moleculelor încă cca $20 \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (valoare aproximată). Se neglijează efectul de tautomerie. Se cere să calculați: a) energia interacțiunii atractive dintre moleculele de acid cianhidric; b) contribuția (în %) a fiecărei energii de interacțiune (U_L , U_K , U_D și U_H) la energia totală de interacțiune (atractivă) dintre molecule.

2-209. Calculați energia de interacțiune (U în eV și J), la temperatura mediului ambiant, a doi dipoli orientați reciproc cu polii opuși în poziții favorabile, aflați la distanța de $3,0 \times 10^{-10} \text{m}$, dacă fiecare dipol este format din sarcini electrice punctiforme egale cu unitatea, aflate la distanța de $0,8 \times 10^{-10} \text{m}$.

2-210. Cunoscînd valorile unor refracții atomice și ale legăturilor, se poate determina polarizabilitatea medie moleculară cu relația lui Lorentz-Lorentz (2-10'). Știind că refracțiile sînt mărimi dependente de natura legăturilor și aditive, determinați polarizabilitatea acidului cianhidric și al halogenurilor de nitril (ClCN , BrCN și ICN), considerînd cunoscute următoarele refracții atomice: N nitrilic ($3,12 \times 10^{-3}$); C ($2,42 \times 10^{-3}$); H ($1,10 \times 10^{-3}$); Cl ($5,97 \times 10^{-3}$); Br ($8,86 \times 10^{-3}$); I ($13,90 \times 10^{-3}$). Comparați cu valorile determinate în exercițiul 2-206 unde s-au folosit polarizabilitățile atomilor și radicalilor.

2-211. Se știe că moleculele polare, concomitent cu interacțiunile London (de dispersie), interacționează și prin dipolii lor permanenți, prin forțe Kessom (2-11) și Debye (2-12). Calculați pentru moleculele de acid clorhidric, acid bromhidric și acid iodhidric energia globală de interacțiune (de coeziune) și discutați modul în care aceasta variază la cei trei hidracizi. Stabiliți, de asemenea, modul în care acționează fiecare din factori (raza atomilor, polarizabilitatea moleculelor, distanța internucleară, diferența dintre electronegativitățile elementelor, momentul electric al moleculei) asupra valorii energiei de interacțiune van der Waals. Analizați apoi felul în care variază fiecare din componentele energiei de interacțiune intermoleculară: U_L , U_K și U_D și variația căreia dintre ele este determinantă. Răspunsul se poate da sub formă de tabel în care se trec valorile cerute și prin săgeți se indică sensul crescător al acestor valori pentru cei trei hidracizi ai halogenilor. Se consideră cunoscute momentele electrice ale moleculelor (exercițiul 2-152), polarizabilitățile hidrogenului și halogenilor legați printr-o covalență simplă (exercițiul 2-206), distanțele intermoleculare, care se iau aproximativ egale cu $3,13 \times 10^{-10} \text{m}$ pentru HCl , $3,35 \times 10^{-10}$ pentru HBr și $3,68 \times 10^{-10} \text{m}$ pentru HI , precum și potențialele de ionizare ale moleculelor (eV) 12,8 (HCl), 11,6 (HBr) și 10,4 (HI). Se consideră că energia de excitare X este de 2,25 ori mai mare ca energia de ionizare a moleculelor, iar interacțiunile repulsive (U_R) reprezintă cca 10% din U_L .

2-212. Apreciați prin calcul, folosind relația lui Trouton (2-14), modul în care variază punctele de fierbere (P_f) în seria hidracizilor halogenilor: HCl, HBr, HI. Datele necesare calculului se iau din exercițiul 2-111. Discutați rezultatele calculului.

2-213. Avînd la dispoziție valorile refracțiilor sau polarizabilităților moleculare, atomice sau ionice, se poate stabili caracterul legăturilor chimice dintr-o combinație dată. Calculați dacă dioxidul de carbon CO_2 este o substanță moleculară sau ionică, adică dacă este compusă din molecule unite între ele prin forțe de coeziune van der Waals, sau este o substanță formată din ioni C^{4+} și O^{2-} care alternează, formînd serii infinite de ioni negativi și pozitivi care se atrag prin forțe preponderent electrostatice. Se consideră cunoscute refracțiile molare (în $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) ale legăturilor $\text{C}=\text{O}$ ($3,42 \times 10^{-3}$), ale ionilor C^{4+} ($0,0034 \times 10^{-3}$) și O^{2-} ($9,88 \times 10^{-3}$), precum și a CO_2 ($6,71 \times 10^{-3}$). Discutați.

2-214. Se știe că, la substanțele nepolare, coeziunea moleculară în stările condensate se realizează numai prin forțe de dispersie London. La rîndul ei, polaritatea moleculelor depinde de configurația lor spațială. Printre exemplele de molecule date, recunoașteți pe cele care se atrag reciproc numai prin forțe de dispersie: CO_2 , CO , H_2SO_4 , SO_2 , N_2O_4 , HCN , COCl_2 , $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$, H_2O , HF , O_3 , HClO_4 , SF_2 , SF_6 , BeCl_2 , HCl , BrCN , AgI , CH_3Cl , CCl_4 , COS , NH_3 , HNO_3 . Discutați configurațiile respective.

2-215. Printre speciile moleculare: CO_2 , AlF_3 , Br_2 , NH_3 , I_3^- , HSCN , CrO_4^{2-} , $\text{Fe}(\text{CO})_5$, H_2O , HClO_4 recunoașteți pe cele care nu interacționează prin forțe de dispersie.

2-216. S-a mai discutat faptul că solubilitatea unei substanțe într-un solvent depinde de posibilitatea stabilirii unor interacțiuni între moleculele de solvent și solut, suficient de puternice pentru ca pe seama energiei degajate să se rupă legăturile dintre moleculele de solvent pe de o parte și de solut pe de altă parte. În „teoria golurilor” se consideră că pentru ca o substanță moleculară să se dizolve într-un solvent (lichid) trebuie să se formeze un „gol” în care molecula de solut să se poată plasa. Formarea golului presupune o cheltuială de energie necesară deplasării moleculei de solvent, energie care este proporțională cu polarizabilitatea și cu momentul de dipol electric al moleculei de solvent. Energia cheltuită trebuie compensată cu energia degajată la formarea legăturilor dintre moleculele de solvent și de solut (coeziune și eventual legături de hidrogen, adică $U_L + U_K + U_D + U_H$). Această energie este la rîndul ei cu atât mai mare, cu cît polarizabilitatea și polaritatea solutului și a solventului sînt mai mari (în cazul moleculelor nepolare se face abstracție de μ). Cu cît valoarea acestei energii este mai mare, cu atât solubilitatea substanței în solventul dat este mai

mare, sau mai precis, cu cît diferența dintre energia de interacțiune solvent-solut și suma energiilor de interacțiune solvent-solvent plus solut-solut este mai mare, solubilitatea este mai mare. Condiția principală este ca atât în solventul pur, cît și în solut, caracterul legăturilor dintre particulele componente să fie același. Astfel, în absența vreunei interacțiuni chimice care să schimbe natura substanțelor și să modifice caracterul legăturilor, substanțele nepolare se dizolvă de preferință în solvenți nepolari, substanțele cu caracter ionic în solvenți polari, metalele în metale topite etc. Indicați care dintre următoarele perechi de substanțe pot forma cu ușurință soluții moleculare: a) S_8 și H_2O ; b) Br_2 și C_6H_6 ; c) CO_2 și SO_2 lichid; d) NaCl și CCl_4 ; e) I_2 și CS_2 ; f) CCl_4 și H_2O ; g) NO și H_2O ; h) CH_3OH și CH_6H_6 ; i) CH_3OH și $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; j) H_2 și H_2O ; k) HCl și H_2O ; l) CH_4 și H_2O ; m) NaCl și H_2O ; n) NH_3 și $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; o) Zn și CCl_4 ; p) S_8 și CS_2 ; r) P și CS_2 .

2-217. Determinați prin calcul în care din solvenții organici se dizolvă mai ușor sulful, în sulfură de carbon sau în tetraclorură de carbon? Se dau următoarele valori: refracția moleculară a legăturii $\text{C}-\text{Cl}$ ($6,57 \times 10^{-6} \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$), polarizabilitatea legăturilor în $\text{m}^3 \times 10^{-30}$: 3,14 ($\text{S}=\text{}$), (3,00) $\text{S}<$ și (1,38) $\text{C}=\text{}$ precum și potențialul de ionizare (eV) a moleculelor CS_2 (10), S_8 (9), CCl_4 (11,0), ultimele fiind approximate. Se consideră de asemenea cunoscute distanțele intermoleculare de echilibru: $3,5 \times 10^{-10} \text{m}$ pentru CS_2 , $3,6 \times 10^{-10} \text{m}$ pentru CCl_4 și $3,8 \times 10^{-10} \text{m}$ pentru S_8 (toate trei fiind valori approximate). Se neglijează forțele repulsive.

2-218. Apreciați prin calcul dacă sulfura de carbon este sau nu miscibilă cu apa. Se consideră cunoscute: polarizabilitățile legăturilor $\text{H}-$, $=\text{C}=\text{}$, $\text{S}=\text{}$ (din exercițiile 2-208 și 2-217) și $\text{O}<$ ($0,69 \times 10^{-3} \text{m}^3$), potențialele de ionizare (eV) ale CS_2 (10) și H_2O (12,6), distanțele intermoleculare pentru H_2O ($3,0 \times 10^{-10} \text{m}$) și pentru CS_2 ($3,4 \times 10^{-10} \text{m}$). Apa este polară ($\mu = 6,14 \times 10^{-30} \text{C} \cdot \text{m}$), sulfura de carbon este nepolară ($\mu = 0$). În apă moleculele sînt unite și prin legături de hidrogen ($U_H \approx -28 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). Interacțiunile repulsive reprezintă aproximativ jumătate din cele atractive.

2-219. Pe bază de calcul explicați de ce oxigenul în stare liberă este gaz ($P_f = -252,8^\circ\text{C}$), pe cînd sulful este solid ($P_f = 444,6^\circ\text{C}$). Se dau valorile: polarizabilitatea oxigenului ($\text{O}=\text{}$) $0,83 \times 10^{-30} \text{m}^3$ și a sulfului ($\text{S}<$) $3,00 \times 10^{-30} \text{m}^3$; potențialul de ionizare pentru O_2 (12 eV) și S_8 (10 eV); $X = 2,25 E_i$; distanța intermoleculară (aproximată): $3,0 \times 10^{-10} \text{m}$ pentru O_2 și $3,8 \times 10^{-10} \text{m}$ pentru S_8 , polarizabilitatea

anionului O^{2-} ($2,74 \times 10^{-30} m^3$) și S^{2-} ($8,94 \times 10^{-30} m^3$), distanța interatomică în O_2 este de $1,20 \times 10^{-10} m$ și în S_8 de $1,8 \times 10^{-10} m$. Alegeți datele necesare calculului.

2-220. Analizați și alegeți apoi răspunsul corect. **I)** Forțele de dispersie (London) acționează numai între: **a)** molecule nepolare; **b)** molecule nepolare și anionice; **c)** molecule nepolare și polimere; **d)** toate tipurile de molecule. **II)** Forțele de inducție acționează între: **a)** moleculele polare; **b)** moleculele nepolare; **c)** ambele tipuri de molecule. **III)** Forțele de orientare acționează: **a)** concomitent cu forțele de inducție, dar nu și cu cele de dispersie; **b)** concomitent cu forțele de dispersie, dar nu și cu cele de inducție; **c)** concomitent cu forțele de inducție și cu cele de dispersie. **IV)** Tăria interacțiunilor de dispersie depinde în ultimă instanță de: **a)** dimensiunea moleculelor; **b)** dimensiunea și momentul electric permanent al moleculelor; **c)** dimensiunea moleculelor și temperatură. **V)** Tăria interacțiunilor de inducție depinde de: **a)** dimensiunea și momentul electric al moleculelor; **b)** momentul electric al moleculelor și temperatură; **c)** temperatura și dimensiunea moleculelor. **VI)** Temperaturile de topire și de fierbere ale hidruților grupei a IV-a principale cresc în ordinea: **a)** $CH_4 < SiH_4 < GeH_4 < SnH_4$; **b)** $CH_4 < SiH_4 > GeH_4 > SnH_4$; **c)** $CH_4 < SiH_4 < GeH_4 < SnH_4$. **VII)** Polarizabilitatea atomică crește în grupa a VIII-a principală în ordinea: **a)** $He > Ne > Ar > Kr > Xe > Rn$; **b)** $He > Ne < Ar < Kr < Xe > Rn$; **c)** $He < Ne < Ar < Kr < Xe < Rn$. **VIII)** Temperaturile de topire și de fierbere ale halogenilor sînt determinate de tăria interacțiunilor intermoleculare: **a)** de dispersie; **b)** de orientare și de inducție; **c)** de dispersie și de inducție. **IX)** Temperatura de fierbere a hidracizilor halogenilor depinde de: **a)** tăria legăturii covalente intramoleculare; **b)** tăria interacțiunilor van der Waals, intermoleculare.

2-221. Analizați modul în care variază polarizabilitatea moleculelor în următoarele șiruri: **a)** O_2, S_8, Se_8 ; **b)** $NH_3, PH_3, AsH_3, SbH_3, BiH_3$; **c)** $NBr_3, PBr_3, AsBr_3, SbBr_3, BiBr_3$; **d)** $HClO_3, HBrO_3, HIO_3$; **e)** CH_4, NH_3, H_2O, HF ; **f)** O_2, N_2, F_2 . Discutați factorii care determină această variație.

2-222. Pentru substanțele lichide în care moleculele sînt asociate numai prin interacțiuni van der Waals, raportul dintre entalpia sau căldura de vaporizare la punctul de fierbere (ΔH_{vap} în $J \cdot mol^{-1}$) și temperatura absolută de fierbere (în K) este o constantă, cunoscută sub denumirea de constanta lui Trouton: $\Delta H_{vap}/T \approx 90,2$ (relația 2-14). Raportul acesta este identic cu entropia de vaporizare (ΔS_{vap}). Știind că entalpia de vaporizare este determinată, în principal, de interacțiunile de dispersie și de orientare (interacțiunile de inducție fiind neglijabile),

aproximați valoarea temperaturilor de fierbere pentru CO_2 , COS și CS_2 . Se dau distanțele de echilibru intermoleculare, approximate, în $m \times 10^{-10}$: 2,90 (CO_2) și 3,16 (COS). Celelalte date se iau din anexe și din exercițiile anterioare. Momentele electrice se calculează cu metoda din M.L.V.

2-223. În teoriile mecanic-cuantice (M.O.M.) se consideră că interacțiunile van der Waals dintre nucleele și electronii moleculelor învecinate se produc pe nivelele de energie libere din molecule, de obicei pe O.M.A. nepopulați cu electroni. Electronii care realizează legăturile intermoleculare se extind parțial în O.M.A., realizînd legături parțial tricentrice între două molecule învecinate. Orbitalii M.A. fiind mai extinși în spațiu decît O.M.L., se explică astfel de ce distanțele intermoleculare sînt de două, trei ori mai mari ca distanțele interatomice, adică lungimea covalențelor. Între molecule există astfel o densitate electronică, care este diferită de zero (tranziția electronilor pe O.M.A. se face în concordanță cu regulile de selecție). Interpretați prin M.O.M. interacțiunile de dispersie în stările condensate pentru hidrogen și comparați cu interacțiunile de dispersie în heliu. (În ambele cazuri coeziunea moleculelor se face prin forțe de dispersie). Verificați prin calcul exactitatea concluziilor deduse prin aplicarea concepțiilor M.O.M. Se consideră cunoscute distanțele intermoleculare (approximate) în H_2 ($2,0 \times 10^{-10} m$) și He ($2,5 \times 10^{-10} m$), potențialele de excitare (X în eV) pentru He (29,6) și H_2 (33,7); polarizabilitatea He ($0,20 \times 10^{-30} m^3$) și a legăturii H— ($0,40 \times 10^{-30} m^3$). Se neglijează forțele repulsive.

2-224. Se știe că valorile constantelor fizice ale substanțelor moleculare, temperaturile de topire și de fierbere, temperatura critică, precum și entalpiile de topire și de vaporizare etc. (exercițiul 2-205), sînt determinate de tăria interacțiunilor van der Waals (tăria forțelor de coeziune). Cunoscînd factorii care determină valoarea acestor interacțiuni și modul în care variază ele, se cere să răspundeți care dintre șirurile de mai jos reprezintă corect: **I)** variația temperaturilor de topire, **II)** variația temperaturilor de fierbere, **III)** variația entalpiilor de topire, **IV)** variația entalpiilor de vaporizare (la punctul de fierbere) pentru fosfină și halogenurile de fosfor: **a)** $PH_3 > PF_3 > PCl_3 > PBr_3 > PI_3$; **b)** $PH_3 > PCl_3 > PBr_3 > PI_3 > PF_3$; **c)** $PI_3 > PBr_3 > PH_3 < PCl_3 > PF_3$; **d)** $PBr_3 > PH_3 > PI_3 > PCl_3 > PF_3$; **e)** $PCl_3 < PI_3 < PBr_3 > PF_3 > PH_3$. Motivați răspunsul dat.

2-225. Raportul dintre polarizabilitatea (în $m^3 \times 10^{-30}$) gazelor inerte este α (He): α (Ne): α (Ar): α (Kr): α (Xe) = 0,20:0,39:1,63 : 2,46 : 4,00 = 1:2:8:12,3:20. Se cere să explicați: **a)** de ce heliul are o valoare atît de mică pentru α ? **b)** de ce la neon creșterea lui α față de cea a heliului este cea mai mică? **c)** de ce valorile lui α pentru Ar, Kr, Xe înregistrează o creștere atît de marcantă față de cea a neonului?

2-226. Se cere să grupați substanțele de mai jos în trei categorii după felul interacțiunilor dintre molecule: **I)** numai interacțiuni de dispersie London; **II)** interacțiuni de orientare (Keesom) și inducție (Debye), fără interacțiuni de dispersie (London); **III)** toate trei tipurile de interacțiuni: **a)** PCl_3 ; **b)** PCl_5 ; **c)** SCl_4 ; **d)** SF_6 ; **e)** SiH_4 ; **f)** SiF_4 ; **g)** NH_3 ; **h)** NF_3 ; **i)** CO_2 ; **j)** CSO ; **k)** COCl_2 ; **l)** SO_3 ; **m)** H_2SO_4 ; **n)** SnCl_4 ; **o)** $\text{Fe}(\text{CO})_5$; **p)** MoF_6 ; **r)** VF_5 . Discutați.

2-227. Care dintre perechile de molecule scrise mai jos interacționează în stările condensate prin dipolii lor permanenți (interacțiuni dipol-dipol): **a)** H_2O și HCl ; **b)** H_2O și CH_3OH ; **c)** Cl_2 și CCl_4 ; **d)** H_2O și P_4 ; **e)** CO_2 și H_2O ; **f)** N_2O și H_2O ; **g)** H_2 și H_2O .

2-228. Enumerați toate tipurile de interacțiuni intermoleculare în stări condensate (lichidă și solidă) pentru: **a)** S_8 ; **b)** O_3 ; **c)** SO_3 ; **d)** H_2SO_4 ; **e)** SO_2 ; **f)** BF_3 ; **g)** NH_3 ; **h)** $\text{N}(\text{CH}_3)_3$; **i)** SiH_4 ; **j)** TiCl_4 ; **k)** HClO_3 ; **l)** HCN ; **m)** CS_2 ; **n)** N_2O_4 ; **o)** H_2O ; **p)** H_2CrO_4 ; **r)** CO_2 ; **s)** O_2 ; **t)** HCl . Discutați relația dintre structură și felul interacțiunilor intermoleculare.

2-229. Așezați moleculele din fiecare șir în ordinea crescătoare a tăriei interacțiunilor de orientare: **a)** NH_3 , PH_3 , AsH_3 , SbH_3 ; **b)** OCl_2 , SCL_2 , SeCl_2 , TeCl_2 , PoCl_2 ; **c)** CH_4 , NH_3 , H_2O , HF ; **d)** SO_2 , SeO_2 , TeO_2 , PoO_2 . Stabiliți criteriile după care se poate determina variația forțelor de orientare în șirurile date.

2-230. Eliminați dintre exemplele date pe cele care reprezintă substanțe ale căror temperaturi de topire, de fierbere și critice, precum și entalpiile de topire și de vaporizare nu sunt determinate de interacțiunile van der Waals: **a)** ClCN ; **b)** CO_2 ; **c)** CsF ; **d)** XeF_2 ; **e)** Na ; **f)** BaO ; **g)** H_2SiF_6 ; **h)** Si ; **i)** P_4 ; **j)** PF_5 ; **k)** AlF_3 ; **l)** SnCl_4 . Discutați structura fiecărei substanțe.

2-231. Dintre exemplele de substanțe moleculare date mai jos, alegeți pe cele care se dizolvă de preferință în solvenți nepolari: S_8 , I_2 , SO_2 , P_4 , CO_2 , CO , SnH_4 , SnCl_4 , SF_6 , SCL_4 , S_2Cl_2 , VF_3 , $\text{Ni}(\text{CO})_4$, ICl_3 , OF_2 , H_2O .

2-232. În afara forțelor de interacțiune dintre molecule mai există și alte fenomene determinate de polarizația mutuală a moleculelor, atomilor și ionilor. Printre acestea se numără: ionizarea moleculelor polare și solvatarea ionilor în soluție, imposibilitatea realizării unei legături electrostatice pure între ioni de semn contrar, formarea legăturilor și punților de hidrogen, imposibilitatea protonului de a exista ca ion pozitiv neasociat sau de a forma rețele ionice infinite în stare solidă etc. Dintre fenomenele enumerate mai jos recunoașteți pe cele care sunt determinate de interacțiunile de polarizație mutuală dintre

molecule sau ioni: **a)** în acidul azotic pur, moleculele de acid reacționează între ele astfel: $2\text{HNO}_3 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{NO}_3^+ + \text{NO}_3^-$; **b)** clorura de litiu topită conduce curentul electric; **c)** la dizolvarea în apă a clorurii de sodiu, ionii de sodiu se înconjură cu opt molecule de apă; **d)** în stare solidă, cristalele de halogenuri ale metalelor alcaline sunt transparente; **e)** soluțiile apoase de acid iohidric conduc curentul electric. Discutați fenomenele de polarizație mutuală pentru fiecare caz.

2-233. Acidul sulfuric pur, monohidrat, are constanta de autoprotoliză egală cu $2 \times 10^{-4} (\text{mol/l})^2$, iar amoniacul, egală cu $10^{-33} (\text{mol/l})^2$. Scrieți reacțiile de autoprotoliză și comparând cu produsul ionic al apei $10^{-14} (\text{mol/l})^2$, stabiliți ordinea descrescătoare a polarității moleculelor menționate.

2-234. Diferența dintre electronegativitățile fluorului și a hidrogenului ($\Delta \bar{X} = \bar{X}_F - \bar{X}_H = 4 - 2,1 = 1,9$) indică conform relațiilor din M.L.V. un caracter preponderent ionic pentru legătura F—H (59% caracter ionic). Cum se explică atunci faptul că acidul fluorhidric nu este ionic nici măcar în stare solidă?

2-235. Se dau următoarele molecule izoelectronice, avînd un număr de zece electroni, în paranteză trecîndu-se temperaturile de fierbere în K: CH_4 (112), NH_3 (240), H_2O (373), HF (292), Ne (27). Discutați cauzele care determină variația temperaturilor de fierbere în șirul dat.

2-236. Analizați și răspundeți: **a)** de ce temperatura de fierbere la N_2 este mai mică decît la O_2 și aceasta este mai mare decît la F_2 ? **b)** de ce diferența dintre temperaturile de fierbere ale azotului (N_2) și ale fosforului (P_4) este mai mică decît diferența dintre temperaturile de fierbere ale oxigenului (O_2) și ale sulfului (S_8)? **c)** de ce N_2 , F_2 și O_2 fierb între -186 și -198°C ($p=1 \text{ atm}$), pe cînd carbonul fierbe la 4830°C ? **d)** de ce apa fierbe la 100°C , iar metanul la -161°C ?

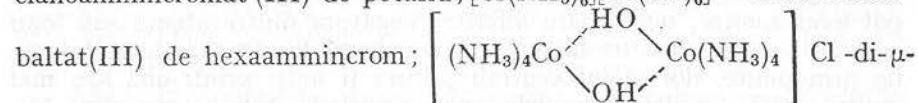
J. Legătura chimică în complexii metalelor tranziționale

J.1. Generalități

2-237. Prin complexi se înțelege o clasă de combinații în care numărul legăturilor pe care le stabilesc unii atomi (sau ioni) este mai mare decît numărul lor de oxidare. De exemplu: $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$, AuCl_4^- etc. Primul care a elaborat o teorie coerentă despre această clasă de combinații a fost Alfred Werner în 1893, într-o perioadă în care nu se știa nimic despre structura atomului și domina teoria clasică a valenței bazată pe atomistica lui Dalton. S-a încercat explicarea acestor compuși considerîndu-i ca săruri duble. De exemplu: $\text{Fe}(\text{CN})_3 \cdot 3\text{KCN}$, $\text{AuCl}_3 \cdot \text{KCl}$ etc. Dar analiza chimică a dovedit că unii atomi sînt mascați,

de exemplu, în cazul cianurii de fer și potasiu, ionul feric și cianura nu mai dau reacțiile lor specifice. Werner consideră că este cazul unor combinații de „ordin superior” în care unul dintre componenți se află în calitate de atom sau ion central, el stabilind legături atît cu valențele sale principale, conform teoriei clasice a valenței, cît și cu valențele secundare, suplimentare. De exemplu, în cazul triclorurii de hexaammincobalt (III), $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, cobaltul formează trei legături cu anionul clorură, prin valențele sale principale și șase legături cu amoniacul prin valențele sale secundare. Legăturile prin valențele secundare sînt orientate. De exemplu, cele șase molecule de amoniac se află în colțurile unui octaedru regulat. Legătura prin valențele principale este considerată ca fiind ionică, pe cînd legătura prin valențele secundare, fie ionică (complecși ionici), fie covalentă (complecși covalenți). Această clasificare nu este justificată. Teoriile elaborate în cadrul mecanicii cuantice: M.L.V., M.O.M., T.C.C. (teoria electrostatică a cîmpului cristalin), T.C.L. (teoria cîmpului de liganzi) etc., au dat o interpretare matematică mai riguroasă legăturii în complecși și structurii acestora. Se consideră că în structura complecșilor există un atom sau ion central, numit și atom nuclear, în jurul căruia se coordinează ioni de semn contrar sau molecule neutre, numite liganzi, și care formează sfera (interioară) de coordinație. Liganzii se dispun în jurul ionului sau atomului central, ocupînd poziții bine determinate în poliedrul de coordinație, a cărui formă depinde, în principal, de numărul legăturilor realizate de către atomul sau ionul central cu liganzii, denumit și număr de coordinație (N.C.). Numărul de coordinație variază de la 2 la 8 sau chiar mai mare. Cele mai frecvente numere de coordinație sînt 2, 4 și 6. Numerele de coordinație impare sînt rare. În anexa 8 se dau principalele specii atomice și moleculare care au rol de liganzi în complecși. Din punct de vedere al sarcinii electrice a complexului, numită și numărul lui Ewens-Bassett, complexul poate fi cationic (sarcina $z+$), anionic sau acidocomplex (sarcina $z-$) și neutru (sarcina zero). Complecșii ionici se înconjoară cu ioni de semn contrar, care neutralizează sarcinile lor electrice. Acești ioni se coordinează în sfera exterioară sau sfera de ionizare, realizînd cu ionul complex legături electrostatice (ionice). De exemplu, în $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{Fe}(\text{II})$ — ion central; 6CN^- — liganzii care formează sfera de coordinație; $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ — acidocomplex și 4K^+ — cationi din sfera de ionizare. **I)** Se dau o serie de combinații scrise ca săruri duble, care reprezintă de fapt combinații complexe. Scrieți-le formula corectă și determinați N.C. al ionului sau atomului central: **a)** $\text{Mn}(\text{CN})_2 \cdot \text{KCN}$; **b)** $\text{Mo}(\text{CN})_4 \cdot 4\text{KCN}$; **c)** $\text{NbF}_5 \cdot 2\text{KF}$; **d)** $\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; **e)** $\text{CoF}_3 \cdot 3\text{KF}$; **f)** $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; **g)** $\text{Fe}(\text{SCN})_3 \cdot 2\text{KSCN}$; **h)** $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{NaF}$; **i)** $\text{SiF}_4 \cdot \text{ZnF}_2$; **j)** $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{KNO}_2$; **k)** $\text{NiCO}_3 \cdot \text{K}_2\text{CO}_3$. **II)** Nomenclatura combinațiilor complexe se formează conform normelor internaționale ale Comisiei IUPAC

(1959). Ordinea de citire a unui complex se face denumind întîi anionul și apoi cationul, indiferent care dintre ei este complex. La citirea complexului se enunță mai întîi liganzii, apoi atomul (ionul) central, în următoarea succesiune: liganzii anionici (radicalii acizi) urmați de liganzii neutri sau cationici. Liganzii anionici se citesc (sau scriu) în următoarea ordine: H^- , O^{2-} , HO^- alți anioni. Liganzii neutri (și cationici) se scriu în ordinea: H_2O , NH_3 . Alți liganzi anorganici, în ordinea: B, C, Sb, As, P, N, H, Te, Se, S, I, Br, Cl, O, F. La urmă se notează liganzii organici în ordine alfabetică. Numirile liganzilor organici și anorganici se termină cu sufixul -o. Dacă numele anionului se termină în -ură, -it sau -at se va adăuga un -o (-uro, -ito, -ato), cu excepția halogenilor care se citesc (sau scriu) fluoro, cloro etc. (în loc de fluoruro etc.), oxo- pentru O^{2-} (oxid) și hidro- pentru HO^- (hidroxid). Anionii organici primesc terminația -ato (acetato, citrato etc.). Numele unei molecule neutre sau al unui cation coordonat rămîne neschimbat, cu excepția apei care capătă denumirea „aqua” și amoniacului, denumit „ammin” (cu doi m). Anionii complecși (acidocomplecșii) primesc terminația -at. Cationii complecși și complecșii neutri nu primesc terminații distincte. Legătura prin punte la complecșii polinucleari se notează cu μ (mezo). Numărul de oxidare al cationului central se notează cu cifre romane, în paranteză după cation. Numărul liganzilor coordinați se notează cu prefixul latinesc: di (2), tri (3), tetra (4), penta (5), hexa (6), hepta (7), octa (8), nona (9), deca (10) etc. Repetarea complexului în formulă se notează cu bis (de două ori), tris (de trei ori), tetrakis (de patru ori) etc. Cîteva exemple: $\text{K}_2[\text{CrO}_2(\text{O}_2)(\text{CN})_2(\text{NH}_3)]$ — dioxoperoxodicianoammincromat (III) de potasiu; $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CN})_6]$ — hexacianocobaltat(III) de hexaammincrom;



ol-bis-tetraammincobalt(III). Pentru exersarea nomenclaturii se cere: **A)** scrieți formulele moleculare ale următorilor complecși: **a)** triclorură de hexaammincobalt(III); **b)** hexacianoferat(II) de potasiu; **c)** clorură de diclorotetraammincrom(III); **d)** tetratiocianatodiammincromat (III) de potasiu; **e)** pentacianonitroziloferrat(II) de sodiu dihidrat (nitroprusiat); **f)** dibromura de cloroaquetetraammincobalt(III); **g)** tetracloroplatinat(II) de tetraammincupru(II); **h)** bishexanitrocobaltat(III) de trispentaammincobalt(II); **i)** tetraperoxouranat(IV) de potasiu. **B)** Dați denumirea următorilor complecși: **a)** $[\text{CoCO}_3(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$; **b)** $[\text{CoCl}_2\text{en}_2]\text{Cl}$; **c)** $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$; **d)** $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{CN})_6]$; **e)** $[\text{Co}(\text{ONO})(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$; **f)** $[\text{Co}(\text{NO})(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$; **g)** $[\text{PtBr}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$; **h)** $[\text{CoClBr}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_2]\text{Br} \cdot \text{H}_2\text{O}$; **i)** $[\text{Co}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_4]_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$.

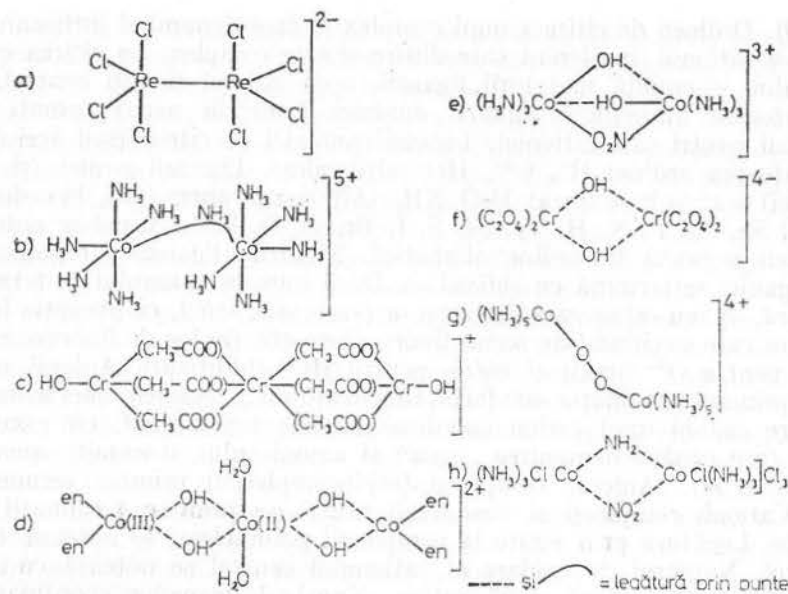


Fig. 38 Complexi polinucleari (ex. 2-238)

2-238. Complexii discutați pînă aici sînt mononucleari, adică conțin un singur atom sau ion central. Există și complexi polinucleari care conțin doi sau mai mulți atomi sau ioni centrali identici, dar care pot avea numere de oxidare diferite. Legătura dintre atomii sau ionii centrali se realizează fie direct prin covalență (legătură intermetalică), fie prin punte, doi atomi centrali putînd fi uniți printr-una sau mai multe punți. Se dau formulele unor complexi polinucleari (fig. 38). Se cere să stabiliți numărul de coordinație al ionilor centrali, precum și nomenclatura fiecărui complex. Se face abstracție de configurația geometrică a complexului. Determinați numărul de nuclee și, unde este cazul, numărul de punți.

2-239. I) Însumînd algebric sarcinile liganzilor din sfera de coordinație cu a ionilor din sfera de ionizare se poate determina numărul de oxidare al ionului central, sau numărul Stock. Efectuați calculele și comparați cu numărul de coordinație pentru următorii complexi: a) $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; b) $\text{Ca}_2[\text{U}(\text{SCN})_8]$; c) $\text{Ce}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{2-}$; d) $\text{K}_3[\text{UO}_2\text{F}_5]$; e) $\text{K}_2[\text{NbO}_2\text{F}_6]$; f) $[\text{Irpy}_2\text{Cl}_4]^-$; g) $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{SO}_2)\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}_2]^{4+}$; h) $[\text{PtCl}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})]^+$. II) Stabiliți sarcina următorilor complexi și scrieți corect formula lor: a) $[\text{Cr en}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$; b) $[\text{Co}(\text{II})\text{Cl}_3(\text{NO}_2)(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)]$; c) $[\text{Cr}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{py}_2]$; d) $[\text{Co}(\text{OH})(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)]$; e) $[\text{Ni}\{(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}\}_2(\text{NO}_3)_2]$;

f) $[\text{Cu}(\text{II})\text{bpy}_2]$; g) $[\text{Ir}(\text{V})\text{Cl}(\text{CO})(\text{SO}_2)\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}_2]$; h) $[\text{Fe}(\text{III})(\text{SCN})_2]$; i) $[\text{Co}(\text{III})\text{CO}_3(\text{NH}_3)_4]$. III) La scrierea unor complexi s-a notat greșit sarcina ionului complex (numărul Ewens-Bassett). Găsiți formulele scrise eronat și transcrieți-le corect. a) $[\text{Zr}(\text{IV})\text{F}_7]^{5-}$; b) $[\text{Nb}(\text{V})\text{OF}_6]^-$; c) $[\text{Nd}(\text{III})(\text{BrO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_9]^{2+}$; d) $[\text{Re}(\text{VII})\text{H}_9]^{2+}$; e) $[\text{Re}(\text{VI})\text{F}_8]^{2+}$; f) $[\text{U}(\text{VI})\text{O}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$.

2-240. În teoria sa asupra legăturii coordinative în complexi, Sidgwick consideră că, la formarea complexilor, cationii metalici (ionii centrali) tind să accepte atîtea perechi de electroni de la donori, pînă cînd ei își formează o structură electronică asemănătoare gazului inert pe care-l preced. Este această regulă universal valabilă? Pentru a răspunde analizați configurațiile electronice ale cationului în următorii ioni complecși: a) $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$; b) $[\text{Mn}(\text{CN})_3]^-$; c) $[\text{AuCl}_4]^-$; d) $[\text{MnF}_6]^{3-}$; e) $[\text{OsBr}_6]^{2-}$; f) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$; g) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$; h) $[\text{NbF}_7]^{2-}$; i) $[\text{Nb}(\text{CN})_8]^{4-}$. Toți acești complecși sînt stabili.

2-241. După numărul legăturilor pe care le realizează cu ionul sau atomul central, adică după numărul vîrfurilor pe care le ocupă în poliedrul de coordinație, liganzii se împart în *unidentati* (ocupă un singur loc) și *multidentati* (care ocupă două sau mai multe locuri). I) Scriind formulele speciilor moleculare (neutre sau anionice) date, specificați în dreptul fiecărui caz modalitățile de coordinare: a) piridină; b) carbonat; c) oxalat; d) etilendiaminetetracetat (EDTA^{4-}); e) uree; f) glicolat; g) etanolamină; h) dipiridil; i) nitrit; j) dietilentriamină; k) azotat; l) etilendiamină; m) apă; n) trietilentetramină. II) În complecși reprezentați mai jos, subliniați liganzii după felul lor: unidentati cu o linie și bidentati cu două linii: $[\text{Co en}_2\text{Cl}_2]$; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_3]$; $[\text{Ce}(\text{Ox})_3]^{3-}$; $[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Br}_2]^{2+}$; $[\text{Cu}(\text{sal})(\text{en})]$; $[\text{Cr}(\text{O}_2)_2(\text{NH}_3)_2]$; $[\text{PtCl}_3\text{NO}_2\text{NH}_3\text{py}]$; $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4(\text{COO})\text{O}_3)]^{3-}$; $[\text{U}(\text{O}_2)(\text{CO}_3)_3]$; $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$; $[\text{HgI}_4]^{2-}$; $[\text{Ni}\{(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2\text{Br}_2\}]$. Semnificația prescurtărilor, vezi în anexa 8.

2-242. În numeroase cazuri, formulele moleculare corespund la două sau mai multe combinații complexe, care prezintă structuri și proprietăți diferite, adică corespund unor izomeri. Complecși prezintă mai multe tipuri de izomerie. I) *Izomerie geometrică „cis-trans” sau*

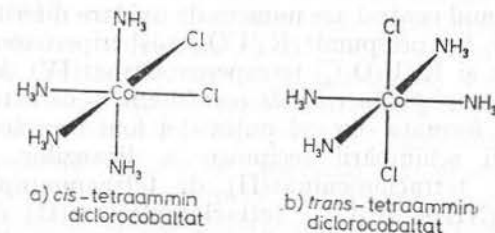


Fig. 39 Stereoizomeri (ex. 2-242)

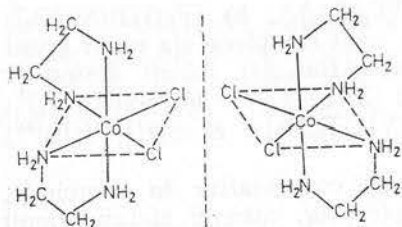


Fig. 40 Izomeri optic activi (ex. 2—242)

stereoizomerie — determinată de poziția reciprocă diferită a liganzilor. De exemplu $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$ (fig. 39). Această izomerie a fost pusă în evidență prima oară de către Werner. 2) *Izomerie optică* — apare în cazul în care ionul central are legături asimetrice, de exemplu $[\text{Co}(\text{en})_2\text{NH}_3\text{Cl}]^{2+}$. Se formează izomeri care rotesc planul luminii polarizate cu un unghi α caracteristic, spre dreapta (izomerul dextrogir) sau spre stînga (izomerul levogir), fig. 40. 3) *Izomerie de ionizare* — există atunci cînd complexii cu compoziție identică se ionizează diferit în soluție apoasă. De exemplu: $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_5]\text{Br}_2 \rightarrow [\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_5]^{2+} + 2\text{Br}^-$ și $[\text{CoBr}_2(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2 \rightarrow [\text{CoBr}_2(\text{NH}_3)_5]^{2+} + 2\text{Cl}^-$. Se mai numește și *meta-*

galbenă de ionizare. 4) *Izomerie de hidratare* — este un caz particular al izomeriei de ionizare, cînd se produce o schimbare în modul de legare a apei în complex. De exemplu: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$, soluție albastră-verzuie; $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, soluție verde; $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, soluție violetă. 5) *Izomerie salină*, sau *tautomerie*, numită și izomerie de legătură — se referă la existența liganzilor în două forme izomere care se află în echilibru și care se leagă prin atomi diferiți de ionul sau atomul central: $-\text{C}\equiv\text{N}$ (nitrili sau cianuri), $-\text{N}=\text{C}$ (izonitrili sau izocianuri); $-\text{S}-\text{C}\equiv\text{N}$ (tiocianați), $-\text{N}=\text{C}=\text{S}$ (izotiocianați); $-\text{NO}_2$ (nitroderivați), $-\text{O}-\text{NO}$ (nitritoderivați). S-a subliniat atomul care se leagă direct la ionul central. De exemplu: $[\text{Co}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$, nitropentaammin (III), galben-brună și $[\text{Co}(\text{ONO})(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$, nitritopentaammin (III), roșie. 6) *Izomeria stării de oxidare* — este cazul unor complexi cu formulă identică, în care ionul central are numere de oxidare diferite. De exemplu formulei $\text{K}_4[\text{UO}_8]$ îi corespund: $\text{K}_4[\text{UO}_2(\text{O}_2)_3]$ triperoxouranilat(II) de tetrapotasiu, roșie și $\text{K}_4[\text{U}(\text{O}_2)_4]$ tetraperoxouranat(IV) de tetrapotasiu, verde. 7) *Izomerie (și polimerie) de coordinație* — caracteristică combinațiilor complexe formate din cel puțin doi ioni complecși diferiți datorită posibilității schimbării reciproce a liganzilor. De exemplu: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{CuCl}_4]$, tetraclorocuprat(II) de tetraamminplatin(II), galben-verzui și $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$, tetracloroplatinat(II) de tetraammin cupru(II), violet-închis. Sînt cazuri cînd doi izomeri diferă prin mai

multe tipuri de izomerie. Se dau formulele unor complecși care formează izomeri. Grupați doi câte doi izomerii și denumiți tipul de izomerie. De asemenea, dați denumirea fiecărui complex: a) *cis*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]^{2+}$; b) $[\text{CoCl}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NH}_3)_2]\text{Br}_2$; c) $[\text{CoBr}(\text{NH}_3)_5]\text{NO}_3$; d) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CN})_6]$; e) *trans*- $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_2\text{en}]^+$; f) $[\text{CoCl}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_4]\text{Br}_2$; g) $[\text{CoClBr}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_2]\text{Br} \cdot \text{H}_2\text{O}$; h) $[\text{Pd}(\text{SCN})_2(\text{bpy})_2]$; i) $[\text{CoNO}_3(\text{NH}_3)_5]\text{Br}$; j) *trans*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$; k) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{CN})_6]$; l) *cis*- $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_2\text{en}]^+$; m) $[\text{Pd}(\text{NCS})_2(\text{bpy})_2]$; n) $[\text{CoBr}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

2-243. Cu cît numărul liganzilor diferiți este mai mare, numărul stereoizomerilor este și el mai mare. Determinați numărul stereoizomerilor posibili pentru următorul complex octaedric al platinei: $[\text{PtClBrNO}_2(\text{NH}_3)\text{en}]^+$. Reprezentați structurile lor. În afara stereoizomeriei, ce altă izomerie mai prezintă acest cation complex?

2-244. Analizați și răspundeți: a) cîți izomeri de coordinație există pentru $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ și pentru $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$? Scrieți configurațiile lor și denumiți-i; b) cîți izomeri geometrici sînt teoretic posibili pentru azotatul de clorotiocianatobisetilendiamincobalt (II)? Dați denumirea fiecărui izomer. Este vreunul optic activ? c) care dintre următorii complecși pot forma perechi de enantiomeri: $[\text{CoCl}_2(\text{en})(\text{ox})]$; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2\text{en}_2]^{3+}$; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{en}]$?

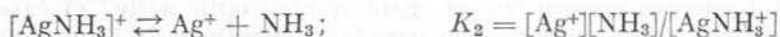
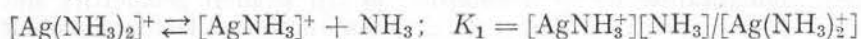
2-245. Complecșii cobaltului trivalent în care liganzii se coordinează prin intermediul oxigenului au culoarea roșie (rozeo-săruri), iar cei în care liganzii se coordinează prin intermediul azotului au culoarea galbenă (luteo-săruri). Scrieți formulele moleculare și indicați culoarea următorilor complecși ai cobaltului: a) nitritopentaammincobalt(III); b) nitropentaammincobalt(III); c) diclorotetraammincobalt(III); d) tris-etilendiammincobalt(III).

2-246. Liganzii bidentați, adică cei care ocupă două poziții în poliedrul de coordinație, determină formarea unor cicluri plane de atomi. Atunci cînd atomaticitatea ciclurilor este cinci sau șase, complecșii respectivi prezintă o stabilitate deosebit de mare. Asemenea complecși, în care cationul este prins ca într-un clește de două legături ale ligandului, se numesc complecși chelatici (de la grecescul „kele“ clește de rac). Pentru complecșii chelatici a căror formulă moleculară sau denumire este dată, determinați numărul de cicluri, atomaticitatea fiecărui ciclu și reprezentați configurația spațială a complexului: a) $[\text{CoCl}_2\text{en}_2]^+$ *cis* și *trans*; b) bis-dimetilgloximat de Ni(II); c) bis-glicocolat de Cu(II); d) tetrakis-acetilacetat de Th(IV); e) trioxalatocromat(III); f) $[\text{Ni}(\text{CO}_3)_2]^{2-}$; g) tri-8-oxichinolinat de Al. (Vezi formulele liganzilor în anexa 8).

2-247. Complecșii chelatici în care ionul central este legat de același ligand atît prin „valență principală“, cît și prin „valență secundară“, se numesc complecși interni. Aceștia prezintă o mare stabilitate, mai ales în cazul formării ciclurilor de cinci și șase atomi. La rîndul lor, complecșii

interni se pot clasifica în complecși interni de ordinul întâi, sau neionici, care sînt practic insolubili în apă și sînt intens colorați, și complecși interni de ordin superior, care disociază în soluție și sînt deci solubili. Recunoașteți printre exemplele date în exercițiul 2-246 complecși interni neelectroliți. Complecșii interni joacă un rol important în procesele metabolice din regnul vegetal și animal (clorofilă, hemoglobină) și sînt utilizați pe larg în chimia analitică și în procesele catalitice.

2-248. Stabilitatea combinațiilor complexe are o importanță deosebit de mare și ea depinde de tăria legăturii dintre ligand și atomul (ionul) central, adică de legătura metal-ligand. Valoric, stabilitatea unui ion complex se exprimă prin constanta de instabilitate K_i , care reprezintă constanta de echilibru a reacției de disociere secundară a complexului, determinată de ruperea legăturilor metal-ligand, sau prin constanta de stabilitate (K), care este valoarea ei inversă: $1/K_i$. De exemplu, pentru cationul complex $[Ag(NH_3)_2]^+$ se poate scrie:



În expresiile pentru calcularea lui K_1 , K_2 și $K_{1,2}$, în paranteză pătrată s-au trecut concentrațiile molare (mol/l). Cu cît valorile constantelor de instabilitate ale treptelor de disociere secundară (K_1 , K_2 etc.) și constanta globală ($K_{1,2}$ etc.) sînt mai mici, complexul este mai stabil. Valorile K_1 , K_2 etc. sînt diferite. Aranjați în ordine crescătoare a stabilității lor următorii complecși ai cobaltului divalent pentru care în paranteză se dau indicii constantelor de disociere secundară globală sau a constantelor de instabilitate ($pK_{1,2 \text{ etc.}} = -\log K_{1,2 \text{ etc.}}$), (la 25°C): a) $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ (4,39); b) $[Co(CN)_6]^{4-}$ (19,09); c) $[Co(C_2O_4)_3]^{4-}$ (9,7); d) $[Co(C_9H_6NO)_2]^-$ (17,2).

J.2. Teoriile legăturii chimice în complecșii metalelor tranziționale

J.2.a. METODA LEGĂTURILOR DE VALENȚĂ (M.L.V.)

2-249. Natura legăturii dintre atomul (ionul) central și liganzi este tratată în cadrul mecanicii cuantice. În M.L.V. se consideră că legătura dintre atomul sau ionul central și liganzi (legătura metal-ligand), în complecși, este covalentă coordinativă. Atomul sau ionul central, avînd un număr relativ mare de O.A. în stratul de valență, față de numărul mic al electronilor de valență, participă la legătură cu orbitali $(n-1)d$, ns , np și chiar nd sau $(n-2)f$, care nu sînt ocupați cu elec-

troni. Acești O.A. sînt întotdeauna în stare hibridizată. Orbitalii hibridi sînt degenerați. Fiecare tip de hibridizare determină un anumit poliedru de coordinație. Recunoașteți poliedrul de coordinație pentru următoarele tipuri de hibridizare a orbitalilor atomului sau ionului central: a) d^2sp^3 ; b) ds ; c) ds^2 ; e) ds ; f) d^3sp ; g) d^3s ; h) d^2sp^2 ; i) d^2s ; j) sp , k) sp^3d^2 ; l) dsp^3 ; m) sp^3 ; n) d^2sp ; o) dp ; r) d^3sp^3 . În răspuns grupați tipurile de hibridizare care corespund unor poliedre de coordinație identice.

2-250. Configurația spațială a ionului complex depinde de tipul O.H. al atomului (ionului) central. Doi cîte doi, complecșii de mai jos au configurație spațială identică. Identificînd pentru fiecare complex în parte tipul de hibridizare al orbitalilor ionului (atomului) central, grupați în perechi complecșii care au poliedre de coordinație identice (în paranteză se dă momentul magnetic μ_s al complexului exprimat în magnetoni Bohr-Procopiu): a) $[HfF_7]^{3-}$ (2,80); b) $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ (3,85); c) $[PdCl_4]^{2-}$ (0,0); d) $[MnF_5]^-$ (3,85); e) $[Ag(NH_3)_2]^+$ (0,0); f) $[HgI_3]^-$ (0,0); g) $[Mo(CO)_6]$ (0,0); h) $[Fe(CO)_5]$ (0,0); i) $[CuCl_2]^-$ (0,0); j) $[ZrF_7]^{3-}$ (2,80); k) $[Mn(CN)_3]^-$ (1,78); l) $[Ni(CN)_4]^{2-}$ (0,0).

2-251. Momentul magnetic al complecșilor dă indicații valoroase cu privire la numărul de oxidare al ionului central, la starea de hibridizare a orbitalilor săi, precum și referitoare la poliedrul de coordinație. Stabiliți valoarea momentului magnetic (în magnetoni Bohr-Procopiu, μ_0) pentru următorii ioni complecși: a) $[HgI_3]^-$ (sp^2); b) $[HgI_4]^{2-}$ (sp^3); c) $[Mn(CN)_3]^-$ (d^2s); d) $[Mn(CN)_5]^-$ (d^3sp); e) $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ (d^2sp^3); f) $[Cr(CO)_6]$ (d^2sp^3); g) $[W(CO)_6]$ (d^2sp^3); h) $[W(CN)_8]^{4-}$ (d^4sp^3); i) $[ZrF_7]^{3-}$ (d^3sp); j) $[CoF_6]^{3-}$ (sp^3d^2). În paranteză se indică tipul de hibridizare al orbitalilor atomului (ionului) central.

2-252. Determinați poliedrele de coordinație corespunzătoare pentru următorii complecși de nichel: a) $[Ni(CN)_4]^{2-}$ ($\mu_s = 0$); b) $Ni(CO)_4$ ($\mu_s = 0$) și c) $Ni(NH_3)_6^{2+}$ ($\mu_s = 2,83$). În paranteză s-a trecut momentul magnetic în μ_0 . Specificați pentru fiecare caz tipul de hibridizare al orbitalilor ionului sau atomului central.

2-253. În teoria electronică a lui Kossel, privitoare la structura electronică a ionului sau atomului central, se presupune că atomul central formează atîtea legături cu liganzii, pînă cînd dobîndește configurația gazului inert care-i urmează în sistemul periodic. Analizați cu ajutorul M.L.V. configurațiile electronice ale cationilor complecși din exercițiul 2-251 și discutați valabilitatea teoriei lui Kossel aplicată complecșilor. Toți complecșii citați sînt relativ stabili.

2-254. În cadrul M.L.V. nu se pot da explicații referitoare la cele două stări posibile ale unui cation în complecșii săi. 1) O stare în care cationul își păstrează neschimbată configurația electronică după coordi-

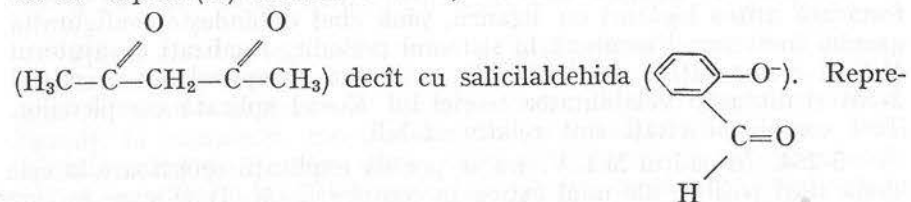
narea perechilor de electroni de la ligand în orbitalii liberi (hibridizați). Asemenea complecși în M.L.V. se numesc „complecși cu orbitali exteriori”, „ionici” sau „normali”. În acești complecși, cationul are spin maxim. 2) A doua stare, când electronii cationului se cuplează (autocuplare) și coordinarea perechilor de electroni de la ligand se face și în orbitalii interiori rămași liberi. Asemenea complecși se numesc complecși „cu orbitali interiori”, „covalenți” sau „anormali”. Spinul cationului este minim. Recunoașteți și grupați următorii complecși în cele două categorii: a) $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (5,92); b) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ (1,78); c) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ (0,0); d) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ (0,0); e) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ (1,78); f) $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (4,90); g) $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (3,88); h) $[\text{CoF}_6]^{3-}$ (4,90); i) $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ (0,0); j) $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ (2,83); k) $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ (0,0); l) $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ (2,83); m) $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ (4,90); n) $[\text{V}(\text{SCN})_4]^{2-}$ (1,78); o) $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ (3,88). În paranteză s-a trecut momentul magnetic al ionului sau atomului central în μ_0 . Cu ajutorul acestuia se determină electronii neîmperecheați.

2-255. Știind că hexaammincobalt(II) este un complex relativ puțin stabil (constanta de instabilitate $K_{\text{I-IV}} = 10^{-6}$) și $\bar{\mu}_s = 1,78 \mu_0$, pe când hexaammincobalt(III) este foarte stabilă ($K_{\text{I-VI}} = 10^{-36}$) și $\bar{\mu}_s = 0$, discutați configurația electronică a cationului central în cei doi complecși și explicați de ce hexaammincobaltul(II) este instabil și manifestă un pronunțat caracter reducător.

2-256. Ce proprietăți chimice se pot prevedea pentru cei doi hexacianocomplecși ai ferului di- și trivalent, analizând structura electronică a cationilor centrali?

2-257. Cum puteți explica faptul că hexaammincobalt(III) are constanta de instabilitate de aproximativ 10^{-36} , pe când, pentru hexacianocobaltat(III), constanta de instabilitate are valoarea 10^{-64} ?

2-258. Unii complecși chelatici interni prezintă o stabilitate deosebit de mare. S-a constatat că este cazul complecșilor care au legături π delocalizate, la care se conjugă și electronii d ai cationului. Explicați de ce cuprul (II) formează chelați mai stabili cu acetil acetona



zentați structura celor doi complecși chelați.

J.2.b. TEORIA ELECTROSTATICĂ A CÎMPULUI CRISTALIN (T.C.C.)

2-259. În T.C.C., legătura metal-ligand în complecși se consideră ca fiind de natură electrostatică pură. Pentru interpretarea acestuia se aplică teoria cîmpului cristalin folosit la interpretarea legăturii în rețelele cristaline ionice. În T.C.C. se consideră că orbitalii $(n-1)d$ ai atomului (ionului) central, de cinci ori degenerați în absența vreunui cîmp perturbator, suferă scindare (despicare) în cîmpul de liganzi. Modul în care se despică O.A. d depinde de simetria cîmpului de liganzi, adică de poliedrul de coordinație. Orbitalii care au lobii dispuși pe direcția coordinării liganzilor sau în imediata apropiere suferă respingeri din partea electronilor ligandului și își măresc energia. Orbitalii mai depărtați dobîndesc o energie mai joasă astfel încît suma variației energiilor celor cinci orbitali este zero. Diferența dintre energia orbitalilor scindați (despicați) se numește parametru de scindare în cîmpul de liganzi și se notează cu Δ (pentru cîmpul de simetrie octaedrică Δ_o etc.). Schema despicerii orbitalilor în cîmp octaedric este reprezentată în fig. 41. Luînd ca model diagrama din fig. 41, reprezentați despicierea O.A. $(n-1)d$ în cîmpuri de simetrie: a) tetraedrică; b) pătratică (plană); c) bipiramidă triunghiulară. Discutați.

2-260. Popularea cu electroni a O.A. de diferite energii ai atomului (ionului) central se face în mod diferit, în funcție de valoarea parametrului de scindare. Când Δ are valoarea mare, adică ligandul este generator de cîmp intens, se populează cu electroni mai întîi orbitalii de joasă energie pînă la completa ocupare, apoi orbitalii de energie înaltă. Când Δ este mic, adică liganzii sînt generatori de cîmp electrostatic slab, se ocupă pe rînd toți cei cinci orbitali, conform regulilor lui

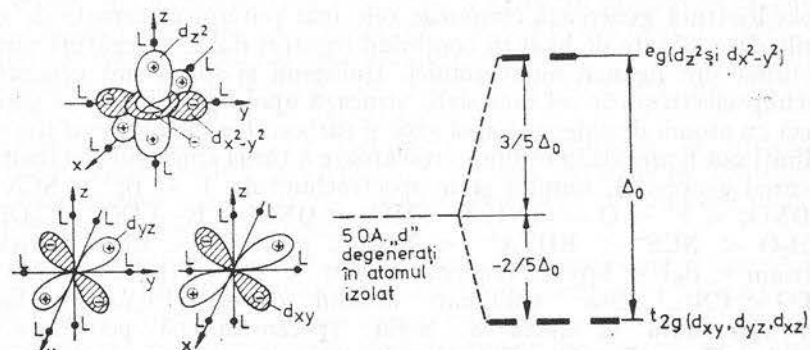


Fig. 41 Despicierea (scindarea) O.A. d în cîmpul de liganzi de simetrie octaedrică (T.C.C.) (ex. 2-259)

Hund, la fel ca în cazul orbitalilor degenerați (nedespicați). Știind că în cationul complex $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, ligandul este generator de câmp electrostatic slab, iar în acidocomplexul $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, ligandul este generator de câmp intens, se cere: **a)** reprezentați schematic scindarea orbitalilor $3d$ ai ferului în cei doi complecși și popularea lor cu electroni; **b)** calculați momentul magnetic (în magnetoni Bohr-Procopiu, μ_0) al celor doi complecși; **c)** stabiliți în ce categorie se încadrează cei doi complecși în accepțiunea M.L.V.: în complecși „normali” sau „anormali”?

2-261. Aplicând teoria electrostatică a câmpului cristalin (T.C.C.), reprezentați schematic scindarea orbitalilor $3d$ ai nichelului și popularea lor cu electroni în câmp tetraedric: **a)** în complecși cu liganzi generatori de câmp electrostatic slab; **b)** în complecși cu liganzi generatori de câmp electrostatic tare. Menționați pentru fiecare caz dacă este vorba de un complex normal sau anormal în accepțiunea M.L.V.

2-262. Utilizând simbolurile orbitalilor, adoptate în T.C.C., exprimați structura cationilor Cr^{2+} și Cr^{3+} în câmpul octaedric de liganzi: **a)** generatori de câmp slab; **b)** generatori de câmp tare. Calculați momentul magnetic (în μ_0) al celor doi cationi, în cele două cazuri. Discutați.

2-263. Complecșii tetraammincupru(II), $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, și tetraamintitan(II), $[\text{Ti}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, prezintă un paramagnetism identic. Cum se explică?

2-264. Se știe că valoarea parametrului de scindare depinde în primul rând de natura ligandului. Liganzii care determină o scindare puternică a orbitalilor d (Δ este mare) se numesc liganzi generatori de câmp electrostatic intens, iar cei care determină o scindare slabă (Δ este mic) se numesc liganzi generatori de câmp (electrostatic) slab. Tăria câmpului creat de liganzi depinde de multiplicitatea legăturilor din ligand și de raza atomului care se coordonează la ionul central. Astfel, tripla legătură generează câmpurile cele mai puternice, urmate de câmpurile determinate de liganzii conținând legături duble și legături simple. La urmă sînt liganzii monoatomici. Halogenii și sulful sînt generatori de câmp electrostatic cel mai slab, urmează apoi liganzii care se coordonează cu atomii de oxigen și apoi azot și carbon. Liganzii cel mai frecvent întîlniți pot fi așezați în ordinea crescătoare a tăriei câmpului electrostatic pe care-l generează, numită serie spectrochimică: $\text{I}^- < \text{Br}^- < \text{SCN}^- < \text{ONO}_2^- < \text{F}^- < \text{O} = \text{C}(\text{NH}_2)_2 < \text{HO}^- < \text{ONO}^- < \text{R}-\text{COO}^- < \text{C}_2\text{O}_4^{2-} < \text{H}_2\text{O} < \text{NCS}^- < \text{EDTA}^{4-} < \text{NH}_3 < \text{py} < \text{en} < \text{dien} < \text{trien} < \text{triam} < \text{dgl} < \text{bpy} < \text{O-phen} < \text{NO}_2^- < \text{O} = \text{C}(\text{NH}_3)_2 < \text{NO}^+ < \text{CO} < \text{CN}^-$. S-a subliniat atomul donor. Denumirea liganzilor este dată în anexa 8. Seria spectrochimică pentru atomi este: $\text{I} < \text{Br} < \text{Cl} < \text{S} < \text{F} < \text{O} < \text{N} < \text{C}$, care corespunde șirului descrescător al razelor atomice. Pentru ca un ligand să acționeze ca generator de câmp intens, energia corespunzătoare parametrului de

scindare (Δ) trebuie să fie mai mare decît energia necesară cuplării de spin (C) a electronilor (energia cheltuită pentru inversarea spinului). Dacă $\Delta > C$, ligandul acționează ca un generator de câmp intens. Dacă $\Delta < C$, ligandul este generator de câmp slab. Astfel, în T.C.C. se explică și existența celor două tipuri de complecși denumiți în M.L.V. complecși normali sau ionici (cu spin înalt, cînd $\Delta < C$) și complecși anormali sau covalenți (cu spin jos, cînd $\Delta > C$). **I)** Știind că acidocomplexul $[\text{CoF}_6]^{3-}$ este paramagnetic, iar cationul complex $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ diamagnetic, ce se poate spune despre cei doi liganzi din punct de vedere al intensității câmpului electrostatic pe care-l generează? **II)** Se dau parametri de scindare pentru hexaammincobalt(III), $\Delta_o = 2,3 \times 10^6 \text{ m}^{-1}$, și pentru tetraamminnichel(II), $\Delta_T = 1,08 \times 10^6 \text{ m}^{-1}$. Pentru cobaltul trivalent energia de cuplare $C = 251 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, iar pentru nichel $C = 293 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (valoare aproximată). Ce se poate spune despre tăria câmpului electrostatic determinat de amoniac și despre multiplicitatea de spin a cationilor în cei doi complecși? Se cere să determinați: **a)** configurația electronică a celor doi cationi în complecși; **b)** momentul magnetic (în μ_0) al celor doi complecși.

2-265. I) Folosind simbolurile adoptate în T.C.C., scrieți configurația electronică a orbitalilor $3d$ și calculați momentul magnetic (în μ_0) pentru cationii: Sc^{2+} , Ti^{2+} , V^{2+} , Cr^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ru^{2+} , Rh^{3+} și Pd^{4+} , în complecși octaedrici: **a)** cu liganzi generatori de câmp electrostatic intens; **b)** cu liganzi generatori de câmp electrostatic slab. **II)** Calculați energia de stabilizare în câmp cristalin (E.S.C.C.) pentru câmpul de simetrie octaedrică, știind că fiecare electron d_e aduce o stabilizare de $-2\Delta_o/5$ și fiecare electron d_y o destabilizare de $+3\Delta_o/5$, la care se adaugă energia de cuplare C . Deduceți formulele de calcul ale E.S.C.C. pentru fiecare cation.

2-266. Stabiliți structura cationului și calculați momentul magnetic în μ_0 știind că liganzii sînt generatori de câmp electrostatic slab, iar complecșii sînt normali (cu spin maxim): **a)** $[\text{CoF}_6]^{3-}$; **b)** $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$; **c)** $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$; **d)** $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$; **e)** $[\text{LaF}_6]^{3-}$; **f)** $[\text{NiCl}_4]^{2-}$; **g)** $[\text{TaF}_6]^{3-}$; **h)** $[\text{FeCl}_4]^-$; **i)** $[\text{AgCl}_2]^-$; **j)** $[\text{Ti}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

2-267. Explicați de ce complexul tetracoordinat al nichelului $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ este tetraedric, iar $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, în care numărul de coordinație este de asemenea patru, nu are formă tetraedrică. Determinați în prealabil forma acidocomplexului.

2-268. Cobaltul formează doi complecși amminici, unul la numărul de oxidare 2+, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, și altul la numărul de oxidare 3+, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$. Interpretînd structura celor doi ioni complecși prin T.C.C., explicați de ce primul este puternic reducător și paramagnetic, iar cel de al doilea foarte stabil și diamagnetic. Comparați cu interpretarea dată în M.L.V. (exercițiul 2-255).

2-269. Folosind schemele lui Pauli pentru reprezentarea stratului de valență al paladiului metalic, al cationului său divalent și al complexilor săi tetracoordinați cu liganzi generatori de câmp electrostatic intens și câmp electrostatic slab, determinați tipul de hibridizare al orbitalilor paladiului și poliedrul de coordinație al complexilor rezultați pentru fiecare caz.

2-270. Parametrul de scindare octaedric, pentru patru aquacomplecși are următoarele valori: 1,29 eV pentru $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$; 1,70 eV pentru $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, 1,15 eV pentru $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ și 2,31 eV pentru $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Energia de cuplare exprimată prin $\tilde{\nu}$, pentru configurația d^5 (Fe^{3+}), este $C = 3,0 \times 10^6 \text{ m}^{-1}$, pentru configurația d^6 (Fe^{2+}) este $C = 1,76 \times 10^6 \text{ m}^{-1}$, pentru d^6 (Co^{3+}) este $C = 2,1 \times 10^6 \text{ m}^{-1}$ și pentru configurația d^7 (Co^{2+}) este $C = 2,25 \times 10^6 \text{ m}^{-1}$. Se cere să determinați: a) dacă în toate cazurile moleculele de apă sînt liganzi generatori de câmp slab; b) momentele magnetice ale complexelor; c) termenul spectral fundamental al cationului în fiecare complex; d) culoarea complexelor.

2-271. Se știe că emisia (sau absorbția) luminii de către complecși este determinată de tranzițiile electronice între orbitalii d . Dați explicații următoarelor fapte observate experimental: a) configurațiile d^0 , d^5 , d^{10} nu produc spectre de tranziție $d-d$; b) configurațiile d^0 , d^5 și d^{10} atît în complecși octaedrici, cît și în cei tetraedrici cu liganzi generatori de câmp electrostatic slab, se comportă spectral identic; c) configurația d^1 octaedrică și d^9 tetraedrică se comportă invers configurațiilor d^9 octaedrică și d^1 tetraedrică, în complecși cu liganzi generatori de câmp slab; d) configurațiile d^1 și d^9 generează spectrele de absorbție cu un singur maxim.

2-272. I) Pentru șase complecși hexacoordinați ai cromului: a) $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$; b) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$; c) $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$; d) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$; e) $[\text{CrCl}_6]^{3-}$; f) $[\text{CrF}_6]^{3-}$ s-au indicat următoarele valori ale parametrului de scindare în câmp octaedric, $\tilde{\nu}$ în $(\mu\text{m})^{-1}$: 1,38; 1,52; 1,74; 2,16; 2,67; 3,415, fără să se specifice apartenența fiecărei valori. Sinteți rugați să indicați, pentru fiecare complex, parametrul de scindare corespunzător și să determinați culoarea complexului. Dați denumirea fiecărui complex. II) Se știe că majoritatea sărurilor de crom (III) sînt verzi. Determinați prin calcul ce culoare are alaunul de crom? Se dă $\Delta_o = 1,74 \mu\text{m}^{-1}$ pentru complexul $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, care este responsabil de culoarea acestui complex.

2-273. Sărurile de nichel hidratate au culoarea verde. În schimb ammincomplexii nu au culoarea verde. Verificați dacă aceste afirmații sînt corecte. Se știe că, în aquacomplex, fiecare electron d_e (t_{2g}) aduce o stabilizare egală cu $-0,6758 \times 10^{-19} \text{ J}$, iar în ammincomplex, o sta-

bilizare de $-0,8586 \times 10^{-19} \text{ J}$. Cei doi complecși nu au configurație plană și au un număr par de liganzi.

2-274. Cobaltul divalent formează următorii complecși tetraedrici: $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ (39,3); $[\text{CoBr}_4]^{2-}$ (34,5); $[\text{CoI}_4]^{2-}$ (33,3) și $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$ (55,9). În paranteză s-au trecut valorile Δ_T în $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$. Știind că energia de cuplare pentru Co^{2+} este $C = 0,625 \text{ eV}$ stabiliți: a) dacă vreunul din liganzi este generator de câmp electrostatic intens, ce concluzii se desprind? b) dacă printre complecșii enumerați este vreunul colorat și ce culoare are; c) dacă complecșii sînt dia- sau paramagnetici?

2-275. Dați explicații cu privire la următoarea situație: sulfatul de cupru cristalizat, pentahidratat, are culoarea albastră intensă. Prin deshidratare el devine incolor. Se știe că, dintre cele cinci molecule de apă din cristalohidrat, o moleculă este legată de anion (apă de anion) și patru de cation (apă de coordinație). Parametrul de scindare este de $1,26 \mu\text{m}^{-1}$.

2-276. Are numărul de oxidare al cationului central vreun efect asupra valorii E.S.C.C. și asupra culorii complexului? Pentru a răspunde analizați următoarele situații: a) $\Delta_o = 2,18 \mu\text{m}^{-1}$ pentru $[\text{MnF}_6]^{2-}$ și $0,84 \mu\text{m}^{-1}$ pentru $[\text{MnF}_6]^{4-}$; b) $\Delta_o = 1,77 \mu\text{m}^{-1}$ pentru $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ și $1,26 \mu\text{m}^{-1}$ pentru $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$; c) $\Delta_o = 1,39 \mu\text{m}^{-1}$ pentru $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ și $1,74 \mu\text{m}^{-1}$ pentru $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$; d) $\Delta_o = 3,38 \mu\text{m}^{-1}$ pentru $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ și $3,50 \mu\text{m}^{-1}$ pentru $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. Discutați.

2-277. Cum explicați următoarele fapte observate: a) printre complecșii trivalenți ai cationilor $3d$, cele mai mici valori ale parametrului de scindare Δ sînt cele pentru Fe(III) ; b) printre complecșii cationilor divalenți, cei ai Mn^{2+} prezintă cele mai mici valori pentru Δ ; c) cationii metalelor de tranziție nu coordonează atomi neutri; d) aqua- și ammin-complecșii metalelor tranziționale $3d$ sînt de obicei colorați, pe cînd cei ai metalelor din perioadele următoare (din blocul $4d$ și $5d$) sînt incolori.

2-278. Se știe că parametrul de scindare tetraedric este mai mic decît cel octaedric cu cca 55% astfel încît se poate scrie: $\Delta_T \approx 0,45 \Delta_o$, iar parametrul de scindare în câmp pătratic este mai mare ca cel în câmp octaedric cu cca 30%, astfel încît $\Delta_P \approx 1,3 \Delta_o$. Ce se poate spune despre proprietățile magnetice și culoarea celor trei categorii de complecși (cu liganzi identici). Discutați pe următoarele exemple: a) $[\text{RhBr}_6]^{3-}$, $\Delta_o = 1,9 \mu\text{m}^{-1}$; $[\text{PdBr}_4]^{2-}$, $\Delta_P = 2,52 \mu\text{m}^{-1}$ și $[\text{CoBr}_4]^{2-}$, $\Delta_T = 0,29 \mu\text{m}^{-1}$; b) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $\Delta_o = 3,38 \mu\text{m}^{-1}$; $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, $\Delta_P = 3,5 \mu\text{m}^{-1}$ și $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$, $\Delta_T = 0,47 \mu\text{m}^{-1}$.

2-279. În anul 1937, Jahn și Teller au formulat o teoremă conform căreia orice sistem molecular neliniar este instabil într-o stare electronică degenerată și tinde să se deformeze în așa fel încît simetria lui să dea-crească și starea degenerată să se despică. S-a constatat că simetria înaltă octaedrică sau tetraedrică sub care T.C.C. interpretează complecșii

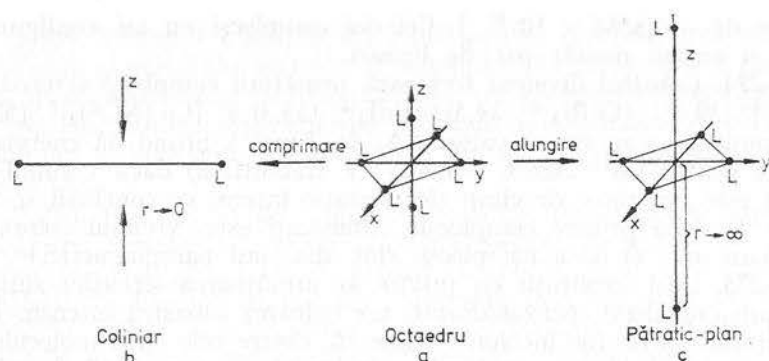


Fig. 42 Distorsiunea complexului octaedric (efectul Jahn-Teller) (ex. 2-279)

se întâlnește foarte rar. În realitate, complexii suferă distorsionări de diferite feluri. În cazul complexelor octaedrice, mai importante sînt distorsionările de-a lungul axei perpendiculare Oz (fig. 42 a, b și c). Distorsiunea tetragonală de alungire determină la limită o configurație pătratică plană, cînd liganzii din pozițiile polare se depărtează prea mult și nucleul ionului central nu mai acționează asupra lor. Distorsiunea tetragonală inversă, prin comprimare, determină la limită o configurație liniară. a) Reprezentați schematic transformarea configurației octaedrice în configurație pătratică plană și în configurație liniară. b) Calculați, cu aproximație, ce valori ar avea E.S.C.C. pentru aqua-complexul $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ dacă el ar suferi distorsiunea de alungire și de comprimare de-a lungul axei Oz , pînă la structurile limită pătratică și liniară, $\Delta_0 = 1,15 \text{ eV}$.

J.2.c. METODA ORBITALILOR MOLECULARI (M.O.M.)

2-280. În M.O.M., ca și în M.L.V., se consideră legătura metal-ligand ca fiind covalentă. Spre deosebire de celelalte teorii, în M.O.M. se iau în considerație atît O.A. ai atomului central, cît și O.M. ai liganzilor. Ca și la formarea legăturii în moleculele simple, pentru interpretarea covalenței în complexi, M.O.M. utilizează ideea de bază după care contopirea O.A. și O.M. din complex se realizează sub efectul simetriei acestora, adică, ori de cîte ori simetria permite, O.A. ai atomului sau ionului central se contopesc cu O.A. sau O.M. ai ligandului. Prima problemă care trebuie rezolvată este găsirea O.A. de la atomul central și O.A. sau O.M. de la liganzi, care se pot contopi. De obicei, aceștia se determină cu teoria grupurilor, după care numai orbitalii aparținînd

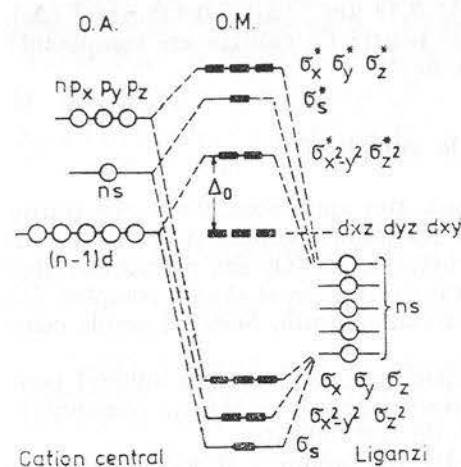


Fig. 43 Reprezentarea în cadrul M.O.M. a complexelor octaedrice cu legături metal-ligand de tip σ (ex. 2-280)

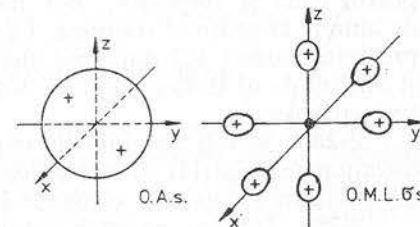


Fig. 44 O.M.L. σ în complexii octaedrice (ex. 2-280 a)

aceluiași grup de simetrie se pot combina pentru a forma O.M. de tip σ sau π , simetria O.M. trebuind să fie aceeași, atît în raport cu atomul (ionul) central, cît și cu ligandul. Pentru un complex octaedric, se formează O.M. reprezentați în diagrama din fig. 43. Semnificațiile notațiilor sînt date în legendă. Se cere: a) determinați și reprezentați cei șase O.A. ai atomului (ionului) central, cu care acesta formează O.M.L. σ și O.M.A. σ^* și perechile simetrice ale liganzilor, orientați în mod corespunzător. Pentru exemplificare, se reprezintă orbitalul s și perechile simetrice ale liganzilor la formarea O.M.L. σ cu $\Psi\sigma = (1/6)^{1/2} (\sigma_x + \sigma_{-x} + \sigma_y + \sigma_{-y} + \sigma_z + \sigma_{-z})$; și O.M.A. σ^* cu $\Psi^*\sigma = (1/6)^{1/2} (-\sigma_x - \sigma_{-x} - \sigma_y - \sigma_{-y} - \sigma_z - \sigma_{-z})$ (fig. 44); reprezentați celelalte cinci grupuri de orbitali și scrieți formula funcției de undă a fiecărui O.M.L. σ și O.M.A. σ^* ; b) stabiliți în ce condiții este posibilă formarea legăturilor metal-ligand π .

2-281. Analizați prin M.O.M. complexii $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ și $[\text{CoF}_6]^{3-}$. Ce deosebiri există între ei din punctul de vedere al M.O.M.?

2-282. În complexii conținînd ca ligand carbonilul sau anionul cianură se formează atît legături σ cît și legături π . Analizați prin M.O.M. complexul $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ de simetrie octaedrică, reprezentînd diagrama energiei relative a O.M. în complex.

2-283. Analizați prin M.O.M. structura electronică a anionului tetracloroplatinat, $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ în al cărui spectru de absorbție sînt trei

benzi cu maximul la $2,435 \mu\text{m}^{-1}$ (Δ_1); $0,59 \mu\text{m}^{-1}$ (Δ_2) și $0,435 \mu\text{m}^{-1}$ (Δ_3). Căror tranziții le corespund cele trei benzi? Ce culoare are complexul? Este el paramagnetic sau diamagnetic?

J.3. Reacții ale complexilor

2-284. Cobaltul trivalent formează trei ammincomplexi care conțin patru, cinci și respectiv șase moli NH_3 /mol complex și câte trei moli de anion clorură/mol complex. La reacția cu AgNO_3 , din primul complex precipită numai 1/3 din ionii clorură, din cel de al doilea complex 2/3 și din cel de al treilea complex toți anionii clorură. Scrieți formula celor trei complecși.

2-285. Scrieți reacțiile de disociere secundară pentru anionul pentacianomanganat(II) și formulele corespunzătoare pentru constantele de stabilitate (inverse constantelor de instabilitate).

2-286. Într-un amestec echimolar de bromură și iodură alcalină se adaugă o cantitate echivalentă de ioni de argint. În ce raport molar se formează (teoretic) complecșii tetracoordinați ai argintului cu cei doi anioni, dacă pentru bromură $pK_{(1-4)} = 8,75$, iar pentru iodură $pK_{(1-4)} = 14,5$ în care $K_{(1-4)}$ — constanta globală de instabilitate a complexului, iar pK , indicele constantei globale de instabilitate.

2-287. Ce se întâmplă dacă peste o soluție care conține triclorură de hexaammincobalt ($pK_{1-6} = 35,2$) se adaugă soluție de cianură de potasiu? ($pK_{1-6} = 62$ pentru hexacianocobaltul de potasiu). Dar dacă operația se inversează, și anume, se adaugă soluție de amoniac peste complexul hexacianocobaltat de potasiu?

2-288. De ce la adăugarea de apă de hidrogen sulfurat (soluție apoasă de H_2S) la o soluție (echimolară) conținând tetracianocuprat(I) de potasiu ($pK = 30$) și cianocadmiat dipotasice ($pK = 17$) precipită numai sulfura de cadmiu, nu și sulfura de cupru? Produsul de solubilitate al sulfurii cuproase este $2,5 \times 10^{-48}$, iar al sulfurii de cadmiu $7,9 \times 10^{-27}$.

2-289. Analiza unei soluții 0,01 molare de complex diamminoargentic a arătat că ionii liberi de argint sînt în concentrație de $8,1 \times 10^{-4}$ ion-g/l. Care este valoarea constantei globale de instabilitate?

2-290. La 100 ml soluție 1 N de sulfat de cupru se adaugă o cantitate stoechiometrică de amoniac pentru formarea complexului tetraammincupru(II). Cîte grame ioni de cupru rămîn în soluție, dacă constanta de echilibru a reacției de disociere secundară este de 10^{-12} (concentrația soluției de amoniac este de 1,89% cu $\rho = 0,99 \text{ kg/dm}^3$).

2-291. Care este concentrația (în g/l) a ionilor de argint rămași în soluție, dacă peste o soluție 0,1 molară de AgNO_3 se adaugă un volum egal de soluție 0,2 normală de amoniac ($pK_{1,2} = 7,2$).

2-292. Ce modificări de culoare a soluțiilor se produc în cursul următoarelor transformări chimice: a) $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + 6 \text{CN}^- \rightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + 6 \text{H}_2\text{O}$, $\Delta_o = 1,37 \times 10^6 \text{ m}^{-1}$ și respectiv $\Delta_o = 3,30 \times 10^6 \text{ m}^{-1}$; b) $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} \xrightarrow{-e} [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $\Delta_o = 10,4 \times 10^6 \text{ m}^{-1}$ și respectiv $\Delta_o = 13,7 \times 10^6 \text{ m}^{-1}$; c) $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{2+} \xrightarrow{-e} [\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3+}$, $\Delta_o = 1,39 \times 10^6$ și $\Delta_o = 1,74 \times 10^6 \text{ m}^{-1}$.

K. Aspecte energetice ale legăturii chimice

K. 1. Energia în rețelele cristaline ionice

2-293. Procesul de transformare a atomilor neutri în ioni monoatomici prin transfer de electroni este însoțit de un schimb de energie: energia cheltuită pentru formarea cationului (energia de ionizare, E_i) și energia degajată (sau absorbită) la formarea anionului (afinitatea pentru electron, A). Analizînd valorile cuprinse în anexa 3 (E_i) și anexa 4 (A), determinați perechea de anion-cation a cărei formare din atomii neutri, prin transfer de electron, se produce cu degajare de energie (printr-un proces exoterm). Discutați. Ce concluzie se desprinde?

2-294. La ce distanță trebuie să se apropie nucleele de cesiu și de clor, pentru ca să se producă transferul de electroni de la cesiu la clor, la formarea clorurii de cesiu. Se consideră cunoscute: energia de ionizare a Cs (anexa 3) și afinitatea pentru electron a Cl (anexa 4). De cîte ori este mai mare această distanță decît raza anionului clorură (Cl^-)? Repetați calculul pentru formarea perechii de ioni Na^+ și Cl^- din atomii de Na și Cl. Cum este această distanță față de cea pentru perechea Cs și Cl? Se știe că formarea ionilor din atomii neutri este un proces care se produce spontan, de multe ori chiar la temperatura mediului ambiant. Cum este compensat deficitul energetic de la formarea ionilor Cs^+ și Cl^- și Na^+ și Cl^- ?

2-295. Știînd că distanța dintre ionii Cs^+ și Cl^- aflați în stare gazoasă este de $2,91 \times 10^{-10} \text{ m}$, iar între ionii Na^+ și Cl^- tot în stare gazoasă este de $2,36 \times 10^{-10} \text{ m}$, calculați cînd se degajă mai multă căldură la formarea unui mol de CsCl gazos sau la formarea unui mol de NaCl gazos?

2-296. În exercițiul 2-294 s-a calculat energia degajată la formarea unei perechi de ioni Cs^+ Cl^- și Na^+ Cl^- . Calculați energia care s-ar degaja dacă asemenea perechi de ioni s-ar alătura două cîte două și ar forma (în stare gazoasă) agregatul ipotetic $(\text{Cs}^+\text{Cl}^-)_2$ și $(\text{Na}^+\text{Cl}^-)_2$. Distanțele internucleare se iau din exercițiul 2-295. Comparați cu valorile calculate pentru o singură pereche de ioni (exercițiul 2-295) și discutați.

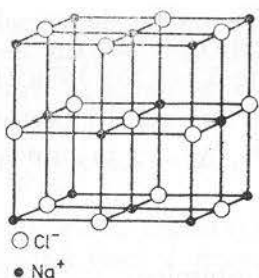


Fig. 45 Rețeaua cubică a NaCl (ex. 2-297)

2-297. În stare solidă, substanțele ionice formează rețele cristaline în care ionii de semn contrar alternează, fiecare ion fiind înconjurat de un anumit număr de ioni de semn contrar. Tăria interacțiunilor dintre ionii care compun rețeaua cristalină se măsoară prin energia de rețea, care reprezintă energia degajată la formarea unui mol de cristale ionice din ionii aflați în stare gazoasă. Pentru a calcula cu exactitate cât mai mare energia de rețea, trebuie să se țină cont de toate interacțiunile. Astfel, de exemplu, în cazul clorurii de natriu, care cristalizează într-o rețea cubică cu fețe centrate (fig. 45), fiecare ion de un anumit semn (de exemplu un ion pozitiv de Na^+) este înconjurat de șase ioni de semn contrar (șase anioni clorură Cl^-) situați la distanța r . Aceștia la rândul lor sînt înconjurați de doisprezece ioni pozitivi Na^+ , situați la distanța $1^{1/2}r$. A treia vecinătate, la distanța $3^{1/2}r$, conține opt anioni clorură urmați de șase ioni de același semn, situați la distanța $4^{1/2}r = 2r$ etc. Suma acestor energii de interacțiune este: $-(1/4\pi\epsilon_0)[(6e^2/r) + (12e^2/2^{1/2}r) - (8e^2/3^{1/2}r) + (6e^2/2r)] = -Ae^2/4\pi\epsilon_0r$. Această sumă reprezintă energia de rețea, U . Pentru un mol de substanță $U = -NAe^2/4\pi\epsilon_0r$, unde N — numărul lui Avogadro, A — constanta lui Madelung, care ține seama de interacțiunile atractive și repulsive de natură electrostatică și este caracteristică pentru fiecare tip de rețea (Anexa 14). Pentru NaCl, $A = 1,74756$ și pentru CsCl, $A = 1,76267$. Max Born a introdus încă o corecție, care ține cont de repulsiile necoulombiene, adică de natură cuantică, care scad cu distanța, dar în mod variabil, de la o rețea la alta. Acestea se exprimă prin termenul B/r^n , în care B este o constantă, iar n este o putere ce indică cu cât descrește energia de interacțiune repulsivă cu distanța în rețea. Pentru NaCl, $n = 8,70$ și pentru CsCl, $n = 11$. Ea se determină experimental prin măsurători de compresibilitate a rețelei. Relația de mai sus devine: $U = -(NAe^2/4\pi\epsilon_0) + (B/r^n)$. Constanta B se elimină, dacă se calculează energia pentru distanța de echilibru. În acest caz, energia de interacțiune este minimă și derivata în raport cu distanța de echilibru (r) este zero $dU/dr = -NAe^2z^2/r^2 - nB/r^{n+1} = 0$. Introducînd în relația de mai sus și notînd

factorul comun, rezultă pentru energia de rețea, la distanța de echilibru (U_e), valoarea $U = U_e = -(NAe^2z^2/4\pi\epsilon_0r)(1-1/n)$ (relația 2-18). **a)** Folosind relația 2-18 și valorile indicate în enunț, calculați energia de rețea pentru clorura de sodiu la distanța de echilibru dintre ionii în stare solidă, care este de $2,8 \times 10^{-10}$ m. Comparați cu valoarea obținută prin considerarea numai a interacțiunilor electrostatice atractive dintre doi ioni de semn contrar Na^+ și Cl^- aflați la distanța de echilibru în stare gazoasă. **b)** Repetați calculul pentru CsCl pentru care distanța interionică de echilibru în rețea este de $3,56 \times 10^{-10}$ m. **c)** Comparați cele două valori și stabiliți în care dintre substanțele solide, NaCl sau CsCl, energia de rețea este mai mare. **d)** Știind că temperatura de topire depinde de tăria legăturilor în rețea, determinați care dintre substanțe, NaCl sau CsCl, se topesc la temperatură mai înaltă. Discutați și faceți generalizări.

2-298. La ce distanță trebuie separați ionii de Na^+ și Cl^- pentru ca ei să se întoarcă în starea de atomi neutri?

2-299. Energia de rețea se poate calcula cu suficientă precizie printr-o metodă simplă, cu ajutorul ciclului Haber-Born, care se bazează pe legile termochimiei*: legea lui Hess** și legea lui Laplace și Lavoisier***. Aceste două legi permit efectuarea calculelor termochimice prin însumarea algebrică într-o manieră corespunzătoare a efectelor termice ale proceselor chimice și fizice. O aplicație directă este așa-numitul ciclu a lui Haber și Born. Cunoșcînd toate efectele termice implicate într-un proces de transformare chimică sau fizică, mai puțin unul, se poate determina efectul termic necunoscut. Se cere să calculați entalpia**** de sublimare a cesiului metalic (ΔH_{sublim} în $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) dacă se cunosc: entalpia de formare standard (la 25°C și 1 at) din substanțele elementare ($\Delta H_{\text{form}}^\circ$) a CsCl egală cu $446 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ și energia de disociere a moleculei de clor (D) egală cu $239 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Se consideră cunoscute, de asemenea, energia de rețea a CsCl (U) (exercițiul 2-297), energia de ionizare a Cs și afinitatea pentru electron a Cl. Comparați

* Termochimia este capitolul din chimie care se ocupă cu efectele termice ale proceselor chimice și ale fenomenelor fizice care le însoțesc.

** Efectul termic al unui proces depinde numai de starea inițială și finală a sistemului și nu depinde de etapele intermediare pe care acesta le parcurge.

*** Efectul termic al unui proces de transformare fizic sau chimic este egal și de semn contrar cu efectul termic al procesului invers.

**** Entalpia (sau căldura) unui proces chimic sau fizic reprezintă efectul termic al procesului, determinat experimental sau calculat la presiune constantă (ΔH) sau volum constant (ΔE). Cele două călduri sînt legate prin relația $\Delta H = \Delta E + p\Delta V\Delta n$, unde p — presiunea; ΔV — variația de volum; Δn — variația numărului de particule în cursul procesului și ΔE — energia liberă.

rezultatul calculului cu valoarea de $78,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, determinată experimental, ca fiind căldura de formare a atomilor de Cs în stare gazoasă, din cesiu solid.

2-300. Folosind ciclul Haber-Born, calculați entalpia de formare a clorurii de natriu din natriu solid, Na(s) , și clor gazos, $\text{Cl}_2 \text{ (g)}$, fiind cunoscute valorile pentru energia de disociere a moleculei Cl_2 (din exercițiul 2-299), energia de ionizare a Na (anexa 3), afinitatea pentru electron a Cl (anexa 4), energia de rețea a NaCl solid (calculată în exercițiul 2-297) și entalpia de sublimare a Na metalic, $\Delta H_{\text{sublim}} = 108,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Se compară cu valoarea experimentală de $410,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

2-301. Tăria legăturii dintre ionii unui cristal depinde de o serie de factori și în primul rând de raza ionilor și de sarcina acestora. Calculând energia de rețea (ori entalpiile de formare) pentru clorura de sodiu (NaCl), clorura de potasiu (KCl), clorura de rubidiu (RbCl) și clorura de cesiu (CsCl), determinați influența pe care o are raza cationului asupra tăriei legăturii în rețele ionice date. Se consideră cunoscute: constanta lui Madelung A și valoarea termenului repulsiv n (în paranteză, în ordinea A și n) LiCl (1,747; 7); NaCl (1,748; 8,16); KCl (1,750; 9); RbCl (1,755; 9,5); CsCl (1,76; 10,5). Distanțele interionice de echilibru (în $\text{m} \times 10^{-10}$) sînt: 2,57 (LiCl); 2,81 (NaCl); 3,14 (KCl); 3,29 (RbCl) și 3,56 (CsCl). Entalpiile standard de sublimare (în $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) sînt: 163,3 (Li); 108,8 (Na); 82,9 (K); 79,1 (Rb); 78,8 (Cs).

2-302. După modelul din exercițiul 2-301 determinați influența pe care o are creșterea razei anionului asupra tăriei legăturilor în rețelele cristaline ionice, calculând energia de rețea pentru halogenurile de rubidiu: fluorură (RbF), clorură (RbCl), bromură (RbBr) și iodură (RbI). Se consideră cunoscute: constanta lui Madelung $A = 0,746$ pentru toate cazurile, parametrul n și distanța interionică de echilibru (r_e în $\text{m} \times 10^{-10}$) pentru RbF (8,5 și 2,82), RbCl (9,5 și 3,29), RbBr (10 și 3,43) și RbI (11 și 3,66). Discutați și generalizați concluziile.

2-303. Analizați și alegeți definiția corectă. Se numește energie de rețea, la cristalele ionice: **a)** energia degajată la formarea rețelei cristaline din substanțele elementare componente; **b)** energia absorbită la formarea anionului și cationului din atomii neutri; **c)** energia degajată la formarea rețelei cristaline din ionii izolați aflați în stare de gaz ideal; **d)** energia degajată la formarea rețelei cristaline din atomii elementelor componente, izolați unul de celălalt, adică aflați în stare de gaz monoatomic ideal.

2-304. Topirea reprezintă fenomenul prin care rețeaua cristalină a unui solid se distruge, ca urmare a intensificării mișcărilor termice de

vibrație asincrone*, determinate de creșterea temperaturii. Temperatura corespunzătoare se numește temperatură de topire. Cu cât energia de rețea este mai mare, temperatura de topire este și ea mai mare. Cunoscînd modul în care energia de rețea este influențată de variația razei ionice (exercițiile 2-301 și 2-302), determinați modul în care variază temperatura de topire: **a)** în șirul halogenurilor de cesiu: CsF , CsCl , CsBr , CsI și **b)** în șirul fluorurilor metalelor alcaline: LiF , NaF , KF , RbF , CsF , FrF . Verificați cu valorile temperaturilor de topire date în răspuns.

2-305. Se știe că raza cationului și raza anionului influențează energia de rețea și proprietățile care depind de aceasta (punctul de topire, duritatea, densitatea etc.). Verificați prin calcul, pe exemplul fluorurii de natriu și fluorurii de magneziu, dacă sarcina cationului are vreo influență asupra tăriei legăturilor în rețea. Se consideră cunoscute: distanțele de echilibru pentru NaF ($2,31 \times 10^{-10} \text{ m}$) și MgF ($3,08 \times 10^{-10} \text{ m}$), constanta lui Madelung (1,746 pentru NaF și 4,816 pentru structura MgF_2). Coeficientul n (7 pentru ambele rețele, NaF și MgF_2). Discutați care dintre substanțe, NaF sau MgF_2 , are temperatura de topire mai înaltă. Verificați cu valorile date în răspuns.

2-306. Cum se explică faptul că fluorura de magneziu se topește la 1396°C , iar oxidul de magneziu, care este, de asemenea, o substanță cu structură ionică, se topește la 2800°C , adică la o temperatură de două ori mai înaltă? Oxidul de magneziu cristalizează în rețeaua NaCl . Constanta lui Madelung se poate considera egală cu 4,5, iar coeficientul forțelor repulsive $n \approx 8$. Distanța internucleară este de $2,05 \times 10^{-10} \text{ m}$. Valorile corespunzătoare pentru MgF_2 sînt date în exercițiul 2-305.

2-307. Se știe că temperatura de topire (sau de fierbere) poate furniza informații despre natura legăturilor dintre atomi și despre aranjamentul acestora (vezi și exercițiul 2-186). Analizați următoarele trei șiruri de substanțe înrudite (în paranteză s-au notat temperaturile de topire și de fierbere în grade Celsius): **a)** hidrurile: LiH (870, 1670), B_2H_6 (−165,5, −92,5), CH_4 (−184,0, −161,4), PH_3 (−133,5, −87,8) și HCl (−112,0, −83,7); **b)** oxizii (la starea de oxidare maximă) Na_2O (1275, sublimează), MgO (2800, 3600), Al_2O_3 (2050, 2250), P_4O_{10} (563,3, sublimează), $(\text{SO}_3)_3$ (62,2, 44,6), Cl_2O_7 (−91,5, 82); **c)** fluorurile (la starea de oxidare maximă) CsF (684, 1250), BaF_2 (1280, 2137), LaF_3 (1427, 2277), HfF_4 (927), TaF_5 (96,8, 229,5), WF_6 (110,187).

* În rețelele cristaline, particulele componente, atomii, moleculele și ionii, efectuează mișcări de vibrație în jurul unui punct de echilibru. Acestea nu încetează nici la temperatura de 0 K. Creșterea temperaturii determină intensificarea mișcărilor de vibrație a căror amplitudine crește. Cînd particulele nu vibrează în aceeași fază este cazul vibrației asincrone (vezi și paragraful despre rețelele metalice și despre forțele de dispersie).

Stabiliți felul legăturilor și natura substanței (moleculară, ionică sau atomică) în stările condensate lichidă și solidă, pentru fiecare termen al șirului, știind că forțele electrostatice în substanțele ionice sînt mult mai puternice decît forțele de coeziune dintre moleculele polare și nepolare.

2-308. Indicați care dintre afirmațiile de mai jos sînt eronate: a) oxidul de magneziu este mai dur decît fluorura de sodiu; b) fluorura de potasiu se topește la o temperatură mai joasă decît fluorura de natriu; c) fluorura de magneziu fierbe la o temperatură mai înaltă decît iodura de magneziu; d) clorura de cesiu se topește la temperatură mai înaltă decît oxidul de bariu; e) în fiecare perioadă, dintre toate fluorurile, temperaturile de fierbere și de topire cele mai mici le au fluorurile metalelor alcaline; f) dintre toate combinațiile cu fluorul ale metalelor tranziționale, cele în care starea de oxidare a elementelor este maximă au temperaturile de topire și fierbere minime. Explicați în ce constă eroarea, pentru fiecare caz.

2-309. La dizolvarea substanțelor ionice se produce un efect termic: căldura sau entalpia de dizolvare (ΔH_{dizolv}), care este rezultatul efectelor termice a două procese ce decurg concomitent. Un proces constă în desfacerea ionilor din rețeaua cristalină. Acesta necesită consum de energie, a cărei valoare este determinată de energia de rețea (U). Al doilea proces constă în solvatarea ionilor (înconjurarea acestora cu molecule de solvent), care se produce cu degajare de energie (ΔH_{solv}). Cînd solventul este apa, ionii se hidratează (ΔH_{hidr}). Știind că entalpia (căldura) de hidratare pentru trei din cationii alcalini este de 518 kJ·mol⁻¹ (Li⁺), 410 kJ·mol⁻¹ (Na⁺) și 322 kJ·mol⁻¹ (K⁺), iar pentru anionul clorură (Cl⁻) de 368 kJ·mol⁻¹, calculați entalpiile de dizolvare în apă a clorurii de litiu, clorurii de natriu și clorurii de potasiu și stabiliți la dizolvarea căreia dintre aceste trei cloruri se degajă mai multă căldură. Valorile energiilor de rețea se iau din exercițiul 2-301 sau se calculează.

2-310. „Hidratarea ionilor este cu atît mai puternică cu cît sarcina ionului este mai mare“. Verificați dacă această afirmație este corectă, știind că la dizolvarea fluorurii de litiu se degajă 125,8 kJ·mol⁻¹, iar la dizolvarea fluorurii de magneziu 208,2 kJ·mol⁻¹. Energia de hidratare a anionului fluorură fiind foarte apropiată ca valoare de cea a cationului Li⁺ (diferența este de 12,6 kJ·mol⁻¹ în plus pentru Li⁺). Calculați entalpia de hidratare a cationilor Li⁺, Mg²⁺ și anionului fluorură și discutați. Energiile de rețea se calculează sau se iau din exercițiul 2-305.

2-311. În cîte 500 ml de apă, aflați în vase diferite, se dizolvă următoarele cantități de substanță: 21,2 g LiCl, 29,2 g NaCl și 37,3 g KCl. Care dintre vase se încălzește mai puternic? Datele necesare calculului se iau din exercițiul 2-309.

2-312. La ce valoare se ridică temperatura soluției dintr-un pahar Berzelius, dacă se dizolvă 15,6 g MgF₂ în 500 cm³ apă. Pentru simplificare problemei se consideră volumul soluției egal cu cel al apei, căldura specifică a soluției egală cu 4,2 kJ/kg, densitatea soluției egală cu 1,2 kg/dm³ și temperatura inițială de 14°C. Se neglijează efectul termic al reacției de hidroliză, pierderile de căldură în mediul înconjurător prin convecție și prin evaporarea apei, precum și variația căldurii specifice cu temperatura (caz ipotetic). Datele necesare calculului se pot lua din exercițiul 2-310.

2-313. Trei dintre halogenurile cuprului monovalent și anume CuCl, CuBr și CuI cristalizează în rețeaua sfaleritului (sulfurii de zinc). Distanța interionică minimă este de 2,34, 2,46 și 2,53 × 10⁻¹⁰ m respectiv. a) Calculați cu cît este mai scurtă distanța interionică în rețea, față de suma razelor cationului și anionului și dați explicații cu privire la cauzele acestei scurtări. La care halogenură scurtarea este mai accentuată? Care este cauza? Valorile razelor ionice sînt (în m × 10⁻¹⁰): 0,96 (Cu⁺); 1,81 (Cl⁻); 1,95 (Br⁻); 2,16 (I⁻). b) Calculați energiile de rețea cu ambele valori ale distanței interionice pentru halogenura la care scurtarea distanței interionice este cea mai mare și discutați influența pe care o are asupra energiei de rețea scurtarea acestei distanțe. c) Știind că solubilitatea (în apă) a substanțelor ionice descrește, în general, cu creșterea caracterului covalent al legăturii, determinați care halogenură cuproasă este cea mai solubilă în apă.

2-314. Halogenurile de argint, fluorura, clorura și bromura de argint sînt săruri cristaline. Energia de rețea se poate calcula cu modelul ionic (2-18), cunoscînd distanța internucleară minimă dată în m × 10⁻¹⁰: 2,46 (AgF), 2,77 (AgCl) și 2,88 (AgBr), constanta lui Madelung $A \approx 1,7$ pentru toate cazurile și valorile parametrului n (din anexa 15), calculîndu-se media aritmetică a lui n pentru anion și pentru cation. Între ioni se mai produc și interacțiuni de polarizație (de dispersie) determinate de polarizabilitatea (α) anionului și cationului ale cărei valori (în m³ × 10⁻³⁰) sînt: 1,9 (Ag⁺), 0,81 (F⁻), 2,98 (Cl⁻) și 4,24 (Br⁻). Potențialul de ionizare al celui de al doilea electron pentru Ag⁺ este dat în anexa 3, iar ufinitățile pentru electron ale halogenilor în anexa 4. Energia de excitație (X) poate fi considerată ca fiind de 2,25 ori mai mare ca E_i (II). i) Calculați energia de rețea pentru cele trei halogenuri de argint, luînd în considerație interacțiunile electrostatice (de schimb). b) Pentru sarea a cărei anion se polarizează cel mai puternic, calculați și interacțiunile uantice de dispersie London (U_L) dintre particulele ce compun cristalul. Forțele de orientare și de inducție se neglijează. Se ține seama de faptul că interacțiunile de dispersie iau naștere între toate componentele rețelei: g—X (X=F, Cl sau Br), Ag—Ag și X—X. Comparați valoarea interacțiunilor de schimb ionic cu cele de dispersie, adică de schimb cuantic.

Comparați energiile de rețea astfel calculate cu cele determinate cu ciclul Haber-Born (în $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$): $-967,2$ (AgF); $-916,9$ (AgCl) și $-908,6$ (AgBr). Pot fi neglijate interacțiunile cuantice în cazul rețelilor ionice date? c) Știind că interacțiunile de dispersie (cuantice) micșorează distanța internucleară, calculați la care dintre halogenurile de argint se scurtează cel mai mult distanța dintre ioni, față de suma razelor ionice (anexa 1). d) Știind că interacțiunile cuantice micșorează solubilitatea substanțelor ionice în solvenți polari, indicați care dintre halogenurile de argint este cel mai puțin solubilă și care are solubilitatea cea mai mare.

2-315. Solubilitatea în apă a substanțelor ionice este, în general, cu atât mai mare, cu cât caracterul covalent al legăturii, determinat de polarizația mutuală a ionilor, cât și energia de rețea au valoare mai mică. Ce se poate spune despre variația solubilității în următoarele serii de compuși ionici: a) AgF , AgCl , AgBr , AgI ; b) LiCl , NaCl , KCl , RbCl ; c) Na_2S , CaS , Al_2S_3 ; d) As_2O_3 , As_2S_3 , As_2Se_3 ; e) CuCl , CuBr , CuI ?

2-316. Temperaturile de topire și de fierbere ale fluorurii de aluminiu, AlF_3 , sînt de $1\,040^\circ\text{C}$ și respectiv $1\,256^\circ\text{C}$, pe cînd cele ale fluorurii de magneziu, MgF_2 , sînt de $1\,263^\circ\text{C}$, respectiv $2\,250^\circ\text{C}$, deși sarcina Al^{3+} este mai mare ca a Mg^{2+} și raza ionică a Al^{3+} ($0,50 \times 10^{-10}$ m) mai mică decît a Mg^{2+} ($0,65 \times 10^{-10}$ m), ceea ce ar trebui să determine valori mai mari ale energiei de rețea în AlF_3 față de MgF_2 . Cum se explică această anomalie?

K. 2. Energia legăturii covalente

K.2. a. M.L.V.

2-317. Prin energia legăturii covalente se înțelege cantitatea de energie degajată la formarea legăturii chimice între doi atomi, car inițial, se află la distanță infinit de mare unul față de celălalt, adică sînt izolați unul de celălalt (fig. 21). Energia legăturii este egală și cu semn contrar cu energia de disociere a legăturii, adică cu energia cheltuită pentru ruperea legăturii dintre doi atomi (legea lui Laplace-Lavoisier exercițiul 2—299). În M.L.V., energia legăturii chimice se poate calcula cu aproximație, folosind relațiile lui Pauling (1-109 și 1-110). Calculați energia legăturii dintre H și Cl în acidul clorhidric și comparați cu valoarea de $432 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ determinată experimental. Se consideră cunoscute energiile de legătură $E(\text{Cl}-\text{Cl}) = 243$ și $E(\text{H}-\text{H}) = 430 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

2-318. Energia legăturii S—S este de $266 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, a legăturii Cl—Cl este de $243 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ și a legăturii S—Cl de $277 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. În punct de vedere energetic este posibilă formarea hexaclorurii de seleniu, SeCl_6 ? De ce nu se poate obține ea?

2-319. Energia legăturii LiH este de $243 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, iar pentru moleculele diatomice Li₂ și H₂ energia legăturii este de $104,9$ și respectiv de $430 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. a) Cu cât se abate energia legăturii LiH de la cea calculată, ca medie aritmetică a energiei celor două legături Li—Li și H—H? b) Cum se notează în cadrul M.L.V. această diferență? Cum se numește ea și ce semnificație are? c) Aplicînd relațiile din M.L.V. și folosind datele problemei, calculați coeficientul de electronegativitate al hidrogenului ($\bar{X}_H$) în hidrura de litiu, știind că Pauling a atribuit pentru $\bar{X}_{Li}$ valoarea unu.

2-320. O relație care dă valori îmbunătățite pentru energia de legătură este 2-20', în care există termeni de corecție. Verificați cu această relație valoarea coeficientului de electronegativitate pentru hidrogen în hidrura de litiu știind că $\bar{X}_{Li} = 1$ și comparați cu valoarea obținută în exercițiul 2-319.

2-321. a) Calculați energiile de legătură în moleculele hidracizilor halogenilor, considerîndu-se următoarele energii de legătură: $E(\text{H}_2) = 430$, $E(\text{F}_2) = 158$, $E(\text{Cl}_2) = 243$, $E(\text{Br}_2) = 193$ și $E(\text{I}_2) = 151 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. b) Comparați cu valorile experimentale ale energiilor de legătură E (în $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), $\text{HF} = 563$, $\text{HCl} = 432$, $\text{HBr} = 366$ și $\text{HI} = 299$. c) Discutați variația stabilității moleculelor de hidracizi în grupa a șaptea principală.

2-322. Se dau următoarele energii de legătură (în $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$): 243 ($\text{Cl}-\text{Cl}$), 430 ($\text{H}-\text{H}$) și 432 ($\text{H}-\text{Cl}$). Calculați entalpia de formare standard* a acidului clorhidric.

2-323. Cunoașterea entalpiilor (căldurilor) de formare standard a combinațiilor chimice este deosebit de importantă, deoarece prin însumarea lor, pe baza legilor termodinamicii (a lui Hess și Laplace-Lavoisier, exercițiul 2-299) se pot calcula efectele termice ale reacțiilor chimice, fără a se produce experimental reacția. Calculați entalpia de formare a monoxidului de diclor (Cl_2O), care nu se poate obține prin sinteză directă din substanțele elementare și stabiliți dacă el este, sau nu, stabil în raport cu Cl_2 și O_2 . Se cunosc energiile de legătură $E(\text{Cl}_2) = 243$ și $E(\text{O}_2) = 143 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ și entalpiile de formare ale gazelor monoatomice din substanțele elementare în stare standard ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) pentru Cl ($121,0$) și pentru O ($249,2$).

* Entalpiile de formare standard ($\Delta H_{\text{form}}^\circ$) ale substanțelor reprezintă căldura degajată sau absorbită la formarea unui mol de substanță din elementele componente în stare standard. Numim stare standard starea stabilă la temperatura de 25°C și presiunea de 1 atm a substanțelor care iau parte la reacție. De exemplu, $\text{C}_{(s-\text{grafit})} + \text{O}_{2(g)} = \text{CO}_{2(g)}$, $\Delta H_{\text{form}}^\circ = -393,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Semnul minus exprimă faptul că substanța este stabilă în raport cu substanțele elementare în stare standard. $\Delta H_{\text{form}}^\circ$ este o măsură a diferenței dintre energia legăturilor din compus și energia legăturilor din substanțele elementare componente.

2-324. Știind că entalpia de formare a unui compus din elementele componente reprezintă diferența dintre energia legăturilor din compus și energia legăturilor din substanțele elementare și implicit o măsură a stabilității compusului în raport cu substanțele elementare, determinați prin calcul dacă vreunul dintre hidracizii halogenilor este instabil (la temperatura obișnuită) în raport cu substanțele elementare din care se formează. Se consideră cunoscute energiile legăturilor (în $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$): HF (563), HCl (432), HBr (366) și HI (299) și entalpiile gazelor monoatomice ale elementelor în raport cu starea standard (în $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$): F (78,9), Cl (121,0), Br (112,0), I (107) și H (218). Discutați variația în grupă a stabilității hidracizilor halogenilor.

2-325. Peroxidul de hidrogen în stare pură este o substanță foarte puțin stabilă. Descompunerea se poate produce după două scheme $\text{H}_2\text{O}_{2(l)} \rightarrow \text{H}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)}$ (I) și $\text{H}_2\text{O}_{2(l)} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(l)} + \text{O}_{(g)}$ (II). a) Stabiliți prin calcul, dacă peroxidul de hidrogen prezintă instabilitate mai mare în raport cu substanțele elementare (I) sau în raport cu apa și oxigenul atomic (II). b) Știind că, după schema (I), H_2O_2 prezintă caracter reducător și după schema (II), caracter oxidant, precizați dacă H_2O_2 (la concentrații egale) este un oxidant sau un reducător mai puternic. Se consideră cunoscute electronegativitățile elementelor, entalpiile gazelor monoatomice în raport cu elementele în stare standard H (218) și O (249) și energiile legăturilor: H—H (430), O=O (402) și O—O (143), toate în $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

2-326. Considerând cunoscute energiile legăturilor: $\text{N}\equiv\text{N}$ (946), P—P (217), As—As (134), Sb—Sb (126), Cl—Cl (243), în $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, electronegativitățile elementelor (anexa 5) și entalpiile de formare a gazelor monoatomice ale elementelor, din elementele aflate în stare standard: N (473), P (340), As (254), Sb (254) și Cl (121), toate în $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, determinați prin calcul, care dintre clorurile elementelor grupei a cincea NCl_3 , PCl_3 , AsCl_3 sau SbCl_3 se formează prin reacția cea mai puternic exotermă.

2-327. Din calcule a rezultat că NCl_3 este instabilă în raport cu substanțele elementare, aflate în stare de gaze monoatomice. Ce se poate spune despre trifluorura și tribromura de azot? Sînt ele mai stabile sau mai puțin stabile ca trichlorura? Răspundeți pe bază de calcul. Interpretați și discutați rezultatul obținut. Se consideră cunoscute energiile de legătură N_2 (946), N—F (270), N—Cl (200), Br_2 (193) și entalpiile de formare standard ale gazelor monoatomice N (473), F (79), Cl (121) și Br (112), toate în $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

2-328. Calculînd entalpiile de formare ($\Delta H_{\text{form}}^\circ$) ale PCl_3 și PCl_5 din substanțele elementare aflate în stare standard: a) determinați care dintre cele două cloruri este mai stabilă; b) știind că trichlorura manifestă caracter preponderent reducător, iar pentachlorura manifestă caracter oxidant, apreciați care dintre cloruri își manifestă caracterul

electrochimic mai puternic (la concentrații egale). Argumentați răspunsul dat. Datele necesare calculului se iau din exercițiul 2-327.

2-329. Demonstrați prin calcul care dintre oxizii fosforului este mai stabil în raport cu substanțele elementare în stare standard, hexaoxidul de tetrafosfor (P_4O_6) sau decaoxidul de tetrafosfor (P_4O_{10}). Se dă energia de legătură P—O (360) și entalpiile de formare ale gazelor monoatomice în stare standard P (340) și O (249), toate în $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

2-330. Sulfurul formează cu hidrogenul o serie de hidruri al cărei prim termen este hidrogenul sulfurat H_2S , urmat de hidrogenul disulfurat H_2S_2 , trisulfurat H_2S_3 și așa mai departe pînă la H_2S_7 , numite sulfani. a) Apreciați prin calcul (M.L.V.) care dintre molecule este mai stabilă: H_2S sau H_2S_n , în care $n = 2 \dots 5$ și dacă cu creșterea lui n stabilitatea scade sau crește. Se consideră cunoscute: energiile de legătură $E(\text{H}_2) = 430$ și $E(\text{S}_2) = 266 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, entalpiile gazelor monoatomice în raport cu starea standard, H (218,0) și S (279) și electronegativitățile elementelor. Comparați valoarea calculată pentru $E(\text{H-S})$ cu cea experimentală de $368 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, cu care recomandăm să se efectueze calculele. b) Stabiliți, prin calcul, dacă sulfanii, ale căror entalpii de formare în raport cu substanțele elementare aflate în stare standard ($\Delta H_{\text{form}}^\circ$) au valoare pozitivă, se descompun mai ușor în sulf și hidrogen sulfurat, după reacția $\text{H}_2\text{S}_n \rightarrow \text{H}_2\text{S} + (n-1) \text{S}$, sau în sulf și hidrogen, după reacția $\text{H}_2\text{S}_n \rightarrow \text{H}_2 + n\text{S}$.

2-331. Confirmați, prin calcul, faptul că ozonul (O_3) este mai puțin stabil, în condiții obișnuite, ca oxigenul molecular. Datele necesare calculului se iau din anexa 11 și anexa 12. Ce caracter chimic manifestă ozonul, oxidant sau reducător?

2-332. Cum se explică, în M.L.V., faptul că deși are două duble legături cumulate în molecula sa, dioxidul de carbon este o substanță deosebit de stabilă, ea descompunîndu-se numai la temperaturi înalte ($> 900^\circ\text{C}$). Entalpia de formare standard a CO_2 este de $393,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Celelalte date necesare calculelor se iau din anexa 11 și anexa 12.

2-333. Monoxidul de diazot, N_2O , se poate reprezenta în cadrul M.L.V. prin două structuri limită neechivalente, $\text{:}\overset{(-)}{\text{N}}=\overset{(+)}{\text{N}}=\overset{(+)}{\text{O}}\leftrightarrow\text{:}\overset{(+)}{\text{N}}\equiv\overset{(-)}{\text{N}}-\overset{(-)}{\text{O}}\text{:}$. Calculați care dintre structuri este mai probabilă, adică în accepțiunea M.L.V. are o pondere mai mare în formarea moleculei N_2O ? Datele necesare se iau din anexele 11 și 12. Entalpia de formare standard, determinată din reacția de descompunere este de $81,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

2-334. Analizați și răspundeți: a) ce numim energie de legătură? b) ce numim entalpie sau energie de formare din atomi a unei molecule și cum se calculează în general? c) pentru care substanțe entalpia de formare din atomi nu se poate calcula ca la punctul b)?

2-335. Se știe că în M.L.V. se consideră că legăturile prin O.H. sînt mai puternice ca cele realizate prin O.A. nehibridizați. a) Cum se explică în cadrul M.L.V. această situație? b) Recunoașteți printre următoarele specii moleculare pe cele în care legăturile se realizează cu orbitali hibridi și sînt deci mai stabile PH_3 (91), NH_3 (107), SbH_3 (90), H_2Te (90), H_2Se (91), H_2O (104,5). În paranteză s-a dat valoarea U.V.

2-336. Folosind relațiile din M.L.V., determinați modul în care variază energia legăturii dintre elementele perioadei a doua și oxigen: $\text{Li}-\text{O}$, $\text{Be}-\text{O}$, $\text{B}-\text{O}$, $\text{C}-\text{O}$, $\text{N}-\text{O}$, $\text{O}-\text{O}$ și $\text{F}-\text{O}$. Discutați această variație în legătură cu creșterea electronegativității elementelor în perioadă și menționați factorul care determină această creștere.

2-337. Se știe că valoarea energiilor de legătură pentru legăturile covalente deformate (polare) depinde de mărimea diferenței dintre electronegativitățile elementelor. Considerînd constantă electronegativitatea hidrogenului ($\bar{X}_H = 2,1$) și oxigenului ($\bar{X}_O = 3,5$), determinați electronegativitatea borului, arseniului și iodului, considerînd cunoscute energiile de legătură (în $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) pentru: a) $\text{B}-\text{H}$ (33,1); b) $\text{As}-\text{H}$ (245); c) $\text{H}-\text{I}$ (299); d) $\text{B}-\text{O}$ (460); e) $\text{As}-\text{O}$ (311); f) $\text{I}-\text{O}$ (341). Celelalte date necesare calculului se iau din tabele. Comparați între ele valorile obținute și verificați-le cu datele cuprinse în anexa 5.

2-338. Se dau următoarele energii de legătură ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) determinate experimental: $\text{A}-\text{A}$ (193), $\text{A}-\text{B}$ (218), $\text{B}-\text{B}$ (243), $\text{B}-\text{C}$ (210), $\text{C}-\text{C}$ (151) și $\text{A}-\text{C}$ (178). Stabiliți ordinea descrescătoare a electronegativității lui A, B și C.

2-339. Se știe că hidrurile manifestă caracter reducător, care este cu atît mai pronunțat cu cît stabilitatea hidrurii este mai scăzută. O măsură a stabilității moleculelor este entalpia de formare (standard). Cu cît valoarea ei (negativă) este mai mare, molecula este mai stabilă. Determinați (prin calcul) care dintre hidruri, hidrogenul arseniat sau hidrogenul seleniat manifestă caracter reducător mai puternic. Datele necesare se iau din anexele 11 și 12. Discutați variația stabilității hidrurilor în perioadă.

2-340. Hidrogenul sulfurat și dioxidul de sulf sînt două combinații ale sulfului. În prima (H_2S), sulful are N.O. = -II iar în cea de a doua (SO_2), N.O. = +IV. Prin oxidarea H_2S se obține SO_2 . Prin reducerea SO_2 se obține H_2S . Determinați, prin calcul, care dintre procese, cel de oxidare a H_2S la SO_2 sau cel de reducere a SO_2 la H_2S , se produce mai ușor. Ce se poate spune despre caracterul electrochimic al celor două combinații?

2-341. Amoniacul (NH_3) și fosfina (PH_3) sînt două hidruri omoloage din grupa a V-a principală. Calculați entalpiile de formare (standard) folosind datele cuprinse în anexele 11 și 12 și apreciați care dintre hidruri este mai stabilă și care manifestă caracter reducător mai puternic.

Stabiliți o regulă generală privind influența pe care o are hibridizarea O.A. asupra tăriei legăturilor în hidrurile covalente, știind că, în amoniac, N are orbitalii hibridizați sp^3 iar în PH_3 , orbitalii atomului de P sînt nehibridizați.

2-342. Calculați entalpiile de formare (standard) ale hidracizilor halogenilor și analizați modul în care variază în grupă stabilitatea și caracterul reducător al hidrurilor omoloage. Stabiliți șirul crescător al tăriei legăturilor și șirul crescător al caracterului reducător.

2-343. Stabiliți prin calcul dacă tricolorura de azot sau tricolorura de fosfor este mai stabilă. Discutați modul în care este influențată stabilitatea moleculelor, de diferența dintre electronegativitățile elementelor componente.

2-344. Se știe că procesele chimice decurg spontan în sensul formării unor combinații (produși de reacție) mai stabili ca reactanții. Calculînd entalpiile de formare ale combinațiilor chimice, stabiliți sensul în care

decurg (mai energetic) următoarele procese chimice: a) $\text{PH}_3 \xrightleftharpoons[\text{reducere}]{\text{oxidare}} \text{P}_4\text{O}_{10}$;

b) $\text{SnO}_2 + \text{Na} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{O} + \text{Sn}$.

2-345. Analizînd datele cuprinse în anexa 11, răspundeți la următoarele întrebări: a) în ce sens variază energia legăturii în moleculele diatomice ale metalelor alcaline, cu creșterea razei atomice? b) cum variază energiile de legătură în moleculele diatomice ale elementelor grupei a cincea cu descreșterea electronegativității lor? variația energiei legăturii în grupa a cincea decurge în același sens cu cea din grupa întîii? c) de ce energia legăturii $\text{Cl}-\text{Cl}$ este mai mare decît energia legăturii $\text{F}-\text{F}$, pe cînd energia legăturii $\text{Br}-\text{Br}$ este mai mică decît energia legăturii $\text{Cl}-\text{Cl}$? este aceasta o variație normală, sau ea reprezintă o anomalie? dați explicații; d) se știe că energia legăturii dintre atomii de carbon crește paralel cu multiplicitatea legăturii, cota de creștere este însă inegală, de ce energia legăturii π nu este egală cu energia legăturii σ ? e) ce se poate spune despre energia legăturii în următoarele molecule diatomice: Be_2 , B_2 , Mg_2 , Ar_2 , K_2 , Ca_2 ?

K. 2 b. M. O. M.

2-346. Unele dintre afirmațiile formulate, privind interpretarea în cadrul M.O.M. a energiei legăturii, sînt eronate. Găsiți-le și dați formularea corectă: a) promovarea unui electron de pe un O.M.L. pe un O.M.A. duce la destabilizarea legăturii; b) ocuparea cu același număr de electroni a O.M.L. și a O.M.A. determină o stabilitate mare a legăturii; c) energia legăturii nu este influențată de gradul de delocalizare a legă-

turilor multiple π , δ sau ϕ ; d) energia legăturilor multiple este mai mică decât energia legăturii simple.

2-347. Analizați modul în care variază energia legăturilor în următoarele serii de molecule neutre și ionice: a) O_3 , O_3^- , O_3^{2-} ; b) NH_4^+ , NH_3 , NH_2^- , NH_2^{2-} ; c) N_2^+ , N_2^- , N_2 , N_2^+ , N_2^{2+} . Calculați un parametru care poate da indicații asupra tăriei legăturii.

2-348. În care dintre speciile moleculare: monoxidul de azot (NO) sau în cationul de nitrozil (NO^+) legătura azot — oxigen este mai puternică? Discutați.

2-349. Stabiliți, cu ajutorul M.O.M., modul în care variază stabilitatea oxoanionilor (radicalilor acizi) pentru cei patru oxoacizi ai clorului: ClO^- , ClO_2^- , ClO_3^- și ClO_4^- .

2-350. Se știe că hidrurile de bor sînt deficitare în electroni. Cu toate acestea, cu excepția monomerului (BH_3), celelalte hidruri sînt relativ stabile. a) Cum se explică stabilitatea relativ mare a diboranului (B_2H_6)? b) Ce efect are asupra stabilității diboranului (B_2H_6) adaosul de electroni prin ionizare: $B_2H_6 \rightarrow B_2H_6^-$ și $B_2H_6 \rightarrow B_2H_6^{2-}$?

2-351. Se dau următoarele valori ale energiei de legătură (în $kJ \cdot mol^{-1}$) pentru moleculele diatomice ale elementelor perioadei a doua 154,9 (Li_2); 288,9 (Be_2); 0 (B_2); 104,7 (C_2); 494, 0 (N_2), 598,7 (O_2), 942,0 (F_2) și 0 (Ne_2). Unele dintre ele au fost greșit atribuite. Analizînd felul O.M. și popularea lor cu electroni, atribuiți corect fiecare valoare la molecula corespunzătoare.

2-352. Cunoscînd configurația electronică a moleculei de NO_2 discutați ce efect are asupra tăriei legăturilor ionizarea acesteia prin deficit de electroni (NO_2^+) și prin aport de electroni (NO_2^-)? Dați exemple de combinații care conțin cele două specii ionice.

2-353. a) Folosind valorile energiilor de legătură determinate experimental pentru H_2 ($429 kJ \cdot mol^{-1}$) și H_2^+ ($255 kJ \cdot mol^{-1}$), determinați energia de ionizare a hidrogenului molecular. b) Folosind schemele energiei relative a O.M. în molecula H_2 , stabiliți ce efect are asupra tăriei legăturii ionizarea cu deficit de electroni (H_2^+) și cu excedent de electroni (H_2^-)?

2-354. Energia legăturii simple C—C este de $344 kJ \cdot mol^{-1}$, iar cea a legăturii triple $C \equiv C$ de $812 kJ \cdot mol^{-1}$. I) Calculați, cu aproximație, energia legăturii carbon-carbon în: a) etenă; b) pentru O.L. = 1,33 și c) în benzen, știind că energia legăturii duble localizate este mai mare ca media dintre legătura simplă și cea triplă cu o cantitate egală cu aproximativ 10% din energia legăturii simple. II) Știind că lungimea legăturii simple C—C este de $1,54 \times 10^{-10} m$, a legăturii triple de $1,21 \times 10^{-10} m$, iar în etenă de $1,34 \times 10^{-10} m$, determinați lungimea legăturii pentru multiplicitatea 1,33 și 1,50. În ce relație se află multiplicitatea covalenței cu energia acesteia?

2-355. Se știe că metalele în stare solidă formează rețele cristaline de tip special, în care electronii de valență se află pe nivele de energie comune tuturor atomilor. Într-o rețea care conține n atomi se formează benzi de energie la care fiecare atom metalic contribuie cu orbitalii săi de valență: metalele blocului sp cu orbitalii ns și $n(p_x p_y p_z)$, în total patru orbitali, iar metalele tranzitionale cu orbitalii $(n-1)d$ și ns , în total șase orbitali. (Rețeaua metalică este tratată în paragraful F.3). Se cere să analizați prin M.O.M. și să discutați la care dintre metalele din exemplele următoare energia de legătură și energia de rețea este mai mare: a) Na sau Mg; b) K sau Cu; c) Ba sau La; d) Cr sau Mn. Analizați, care dintre cele două metale ale fiecărei perechi este mai greu fuzibil și care este mai dur, cele două proprietăți, fuzibilitatea și duritatea, fiind determinate de tăria legăturilor din rețea (energia de rețea). Se dau valorile entalpiilor de sublimare ale metalelor în stare standard ($kJ \cdot mol^{-1}$): 109 (Na), 83 (K), 150 (Mg), 176 (Ba), 341 (Cu), 337 (Cr), 368 (La), 286 (Mn).

K.3. Energia legăturii și asimetria învelișului electronic al moleculelor

2-356. Se știe că perechile de electroni exercită respingeri puternice între ele. Enumerați trei consecințe de natură sterică și energetică, ce decurg din acest fapt.

2-357. În conformitate cu principiul electroneutralității, sînt stabile acele molecule și acele cristale în care sarcina electrică a fiecărui atom este apropiată de zero, adică oscilează cel mult între -1 și $+1$. Acest principiu ajută la stabilirea structurii celei mai probabile și mai stabile, în cazul existenței mai multor structuri posibile. Care este structura cea mai probabilă pentru: a) acidul cianhidric HCN sau HNC? b) acidul tiocianic HSCN sau HNCS? c) dioxidul de carbon $:\ddot{O}-C \equiv O:$ sau $:\ddot{O}=C=\ddot{O}:?$ d) monoxidul de carbon $:C \equiv \ddot{O}:?$ sau $:C \equiv \ddot{O}:?$ e) monoxidul de diazot $:\ddot{N} \equiv N-\ddot{O}:?$ sau $:\ddot{N}=N=\ddot{O}:?$

2-358. Stabiliți, pe bază de calcul, care dintre structurile trioxidului de sulf monomer este mai stabilă, cea cu legături π localizate sau cea cu legături π extinse? Ce fel de legături există în molecula SO_3 și cu ce orbitali se realizează ele?

2-359. Analizînd structura trioxidului de sulf monomer, componentă a vaporilor, precum și structura acidului sulfuric, explicați de ce se combină atît de energic trioxidul de sulf cu apa.

2-360. Considerînd că interacțiunile repulsive dintre protoni, în molecula de apă și în peroxidul de hidrogen, sînt de natură coulombiană și știind că apa este o substanță foarte stabilă, pe cînd peroxidul de hi-

drogen este mult mai puțin stabil, determinați dacă descompunerea peroxidului de hidrogen se datorește forțelor repulsive dintre protoni sau nu. Calculați în ce raport stau energiile celor două interacțiuni

repulsive? Lungimea legăturii OH este de $0,96 \times 10^{-10}$ m, U.V. HOH în H_2O are $104,5^\circ$, iar în H_2O_2 , 98° . Unghiul diedru este de 98° și distanța O—O de $1,47 \times 10^{-10}$ m.

2-361. Din calculele efectuate în exercițiul 3-340 a rezultat că deși H_2S și SO_2 sînt molecule unghiulare, prima este foarte puțin stabilă (se formează din elemente printr-o reacție endotermă) în schimb SO_2 este stabilă (se formează din elemente printr-o reacție exotermă). Cum se explică?

K.4. Energii ale proceselor fizice

2-362. Pentru a trece o substanță lichidă sau solidă în stare de vapori la punctul de fierbere sau, respectiv, de sublimare, trebuie să i se transmită energie din afară. În ce proces se consumă această energie pentru fiecare din următoarele substanțe (precizați care legături se desfac): a) HF; b) HI; c) C_{grafit} ; d) Na; e) S_8 ; f) O_2 ; g) H_2O ; h) H_3PO_4 ; i) NaCl; j) Na_2SO_4 ; k) CO_2 ; l) Xe; m) XeF_2 ; n) SiC; o) O_3 ; p) SO_2 ; r) Si_{cenușu-metalic}; s) P_4 ; t) CCl_4 ; u) Zn; v) H_2SO_4 ? Menționați care dintre substanțele enumerate necesită, la fierbere, cheltuiala cea mai mică de energie, adică au entalpiile de vaporizare la punctul de fierbere cele mai mici. Deduceți, de asemenea, care dintre substanțele cunoscute au valoarea minimă pentru entalpia de vaporizare la punctul de fierbere. Motivați răspunsurile pe care le formulați.

2-363. Entalpia standard de formare a apei în stare lichidă: $H_{2(g)} + 1/2 O_{2(g)} \rightarrow H_{2O(l)}$ este de $-286,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, iar cea a apei în stare de vapori, $H_{2O(g)}$, este de $-242,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. a) Calculați entalpia de vaporizare în condiții standard a apei. b) Explicați de ce entalpia de formare a vaporilor de apă este mai mică decât a apei lichide. În ce proces se consumă diferența de căldură?

2-364. Se supune fierberii o cantitate de 250 g apă. Neglijînd consumul de căldură pentru aducerea apei la temperatura de fierbere, calculați ce cantitate de căldură se consumă pentru evaporarea prin fierbere a unui sfert din cantitatea de apă conținută în vas. Datele necesare se iau din exercițiul 2-363. Vaporii formați se răcesc cu apă avînd temperatura inițială $t_i = 15^\circ\text{C}$, care se încălzește la 16°C . Vaporii de apă se răcesc la temperatura finală de 20°C . Calculați cantitatea de apă necesară răcirii. Capacitatea calorică sau căldura specifică medie a apei este de aproximativ $4,2 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ și se consideră constantă în intervalul de temperaturi dat.

2-365. Știind că energia de hidratare a cationului K^+ este de $805,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, iar a anionilor fluorură (F^-) este de $457,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, clorură (Cl^-) de $384,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, bromură (Br^-) de $351,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ și iodură (I^-) de $307 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, stabiliți prin calcul: a) ordinea crescătoare a cantității de căldură (în kJ) degajată la dizolvarea în apă (entalpia de dizolvare) a cîte unui mol de fluorură, clorură, bromură și iodură de potasiu; b) concentrația în mol/l a soluției de clorură de potasiu, dacă la formarea a 200 ml soluție s-au degajat $116,2 \text{ kJ}$. Se mai dau următoarele date: entalpia de formare a potasiului atomic în stare gazoasă, în condiții standard ($82,89 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), entalpia standard de formare (în $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) a KF (563), KCl (437), KBr (394) și KJ (330); afinitatea pentru electron a halogenilor (în anexa 4), energia de ionizare a K (în anexa 3) și entalpia de disociere a moleculelor de halogen (în anexa 11).

2-366. Marea majoritate a lichidelor respectă regula lui Trouton-Hildebrand, după care, entropia de vaporizare (ΔS_{vap}), respectiv raportul dintre entalpia de vaporizare (ΔH_{vap}) și temperatura absolută de fierbere (T_f), este o valoare constantă, egală cu aproximativ $90 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ (relația 1-14). Pentru apă, această valoare este de $106 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$, pentru peroxidul de hidrogen de $125 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$, pentru acidul azotic de $110 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$. Cum se explică această abatere? Ce semnificație au valorile crescătoare ale acestui raport?

2-367. Topirea unei substanțe cristaline reprezintă procesul de distrugere a rețelei sub influența intensificării mișcărilor termice de vibrație (și rotație) a particulelor componente, a căror energie depășește la un moment dat energia de legătură în rețea. Topirea se produce deci cu absorbție de energie (căldura latentă) și are loc la o anumită temperatură, numită punct de topire. Energia absorbită la punctul de topire se consumă pentru desfacerea legăturilor dintre particulele componente ale rețelei. Analizați și stabiliți care interacțiuni se desfac la topirea următoarelor substanțe aflate în stare solidă: a) H_2O ; b) S_8 ; c) NaCl; d) Zn; e) Kr; f) Na_2SO_4 ; g) HF; h) SiC; i) $NaHSO_4$; j) NH_3 .

Partea a doua
RĂSPUNSURI

A. Introducere: modele atomice clasice, preondulatorii
(Rutherford, Bohr, Sommerfeld, modelul vectorial)

1-1. a) Atomul este constituentul de bază al tuturor substanțelor naturale sau obținute sintetic și, din punct de vedere chimic, poate fi considerat ca fiind „particula elementară de substanță“, deoarece el nici nu se divide și nici nu se transformă în cursul reacțiilor chimice. b) Atomii sînt constituiți dintr-un nucleu central compus din nucleoni (protoni și neutroni) și învelișul de electroni care înconjoară nucleul. c) Structura și proprietățile atomilor determină, în ultimă instanță, structura, proprietățile și reacțiile substanțelor în a căror compoziție intră. De aceea, procesul de cunoaștere în domeniul chimiei trebuie să înceapă cu descifrarea și cunoașterea structurii atomilor.

1-2. a) Prin model atomic se înțelege o reprezentare simbolică, simplificată, a atomilor, care cuprinde caracteristicile esențiale ale acestora și se neglijează acele aspecte care se consideră nesemnificative în raport cu laturile analizate. Ele cuprind un sistem unitar de variabile și relații formulate în limbaj matematic. b) La baza actualelor reprezentări despre atomi stă modelul dat de Rutherford în anul 1911, „modelul planetar“ în care atomul este reprezentat ca fiind constituit din două părți distincte și anume: un nucleu central, superdens, conținînd într-un volum extrem de mic (de ordinul a 10^{-45} m^3), practic, toată masa atomului (A), precum și toată sarcina pozitivă (Z) dată de numărul protonilor, intim legată de masa nucleului și o a doua zonă, exterioară nucleului, învelișul de electroni, conținînd electronii care se rotesc în jurul nucleului, ca planetele în jurul Soarelui (de unde și denumirea de „model planetar“). El a fost elaborat în urma experienței de difuzie a particulelor α prin foițe subțiri de metale. Rutherford a determinat raza nucleului ($10^{-15} - 10^{-14} \text{ m}$) și sarcina acestuia egală cu Z , numărul de ordine din sistemul periodic. A rezultat că sistemul atomic este deosebit de „afînat“, distanțele relative fiind mai mari decît în sistemul solar.

Raza atomului fiind de ordinul a 10^{-10} m, adică de 10^4 — 10^5 ori mai mare decât raza nucleului. c) Deși la baza modelului planetar stau concepțiile mecanicii clasice despre mișcarea corpurilor în câmpuri de forțe centrale, modelul contravine legilor mecanicii și electrodinamicii clasice, conform cărora electronii în mișcarea lor orbitală în jurul nucleului, fiind antrenati într-o accelerație continuă (dirijată spre centru), ar trebui să genereze continuu radiații electromagnetice, adică să emită un spectru de radiații continuu, care ar cauza micșorarea continuă a energiei electronului. În consecință, electronul ar fi atras din ce în ce mai puternic de către sarcina constantă a nucleului și ar descrie o traiectorie în spirală. În final, el ar cădea pe nucleu. Experiența nu a confirmat acest model: atomii, în stare normală, au o stabilitate infinit de mare și nu emit continuu lumină. Prin excitație, ei emit spectre discontinue (de linii). d) Cel care a reconsiderat modelul lui Rutherford a fost Niels Bohr (1913), la elaborarea modelului teoretic, cuantic, al atomului de hidrogen, preluând de la modelul lui Rutherford ideea după care problema mecanică a mișcării electronilor în atom este identică cu problema mișcării corpurilor cerești într-un sistem planetar, identitate care rezultă din faptul că, atât în fizica atomică cât și în astronomie, forțele care acționează între particule sînt forțe centrale, invers proporționale cu pătratul distanței: forța electrostatică coulombiană, $F_c = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^+ e^-}{r^2}$,

și, respectiv, forța gravitațională, $F_g = x \frac{m_1 m_2}{r^2}$, în care r este distanța dintre particule. Astfel, întregul aparat matematic al mecanicii clasice aplicat în astronomie a putut fi folosit nemijlocit în fizica atomului. Bohr a elaborat modelul său luînd ca bază modelul lui Rutherford, la care, pe lângă condiția echilibrului dinamic, $e^2/4\pi\epsilon_0 r^2 = mv^2/r$ (adică, pentru ca electronul să existe într-o stare de echilibru dinamic cele două forțe antagoniste trebuie să fie egale), a adăugat *condiția de cuantificare*, postulînd faptul că electronul (și atomul) se află într-o stare energetică staționară un timp nelimitat, dacă se îndeplinește condiția ca momentul cinetic orbital al electronului (care are dimensiune de acțiune) să fie un multiplu întreg, n , de cuante elementare de acțiune h , $2\pi mvr = nh$ sau $mvr = nh/2\pi = n\hbar$, unde h — constanta lui Planck. Rezolvînd sistemul celor două ecuații se obțin relațiile cuprinse în tabelul 24, partea I, care reprezintă expresia matematică a principalilor parametri ce caracterizează mișcarea electronului în atomii monoelectronici. Introducerea condiției de cuantificare elimină principalele deficiențe ale modelului lui Rutherford. e) Electronul care se mișcă într-un câmp de forțe, cum este cel al nucleului, are, în afară de energia cinetică de mișcare, și energie potențială de interacțiune cu nucleu, care, pentru

electronul liber, este nulă. Energia electronului în afara cîmpului nuclear variază continuu, putînd lua orice valori, pe cînd variația energiei electronului legat în atom se face discontinuu (discret), prin tranziții, de la o stare staționară la alta (relațiile* 1-11 și 1-12). Spectrele de linii ale atomilor monoelectronici confirmă caracterul discontinuu, discret, al variației energiei electronului în atom, lungimile (numerele) de undă ale liniilor emise sau absorbite de atomii excitați putînd fi calculate cu relațiile deduse din teoria lui Bohr (relația 1-12). f) Vezi tabelul 24, paragraful I. g) Cu ajutorul relației 1-1 se află $r_H/r_p = 0,529 \times 10^{-10}/10^{-15} = 52\,900$ și, ținînd cont de egalitatea $r_H/r_p = R/R_p$, rezultă $R = 52\,900 \times 0,02 = 1\,058$ m sau 1,058 km. În atom, spațiile „goale” (respectiv cîmpul electromagnetic) sînt cu cîteva ordine de mărime mai mari decât cele populate cu electroni.

1-3. Aplicînd relația 1-1, razele ionilor hidrogenoizi exprimați în r_0 rezultă din raportul $r_n = 1/Z$ și au următoarele valori: 0,5 (He^+); 0,33 (Li^{2+}); 0,25 (Be^{3+}); 0,20 (B^{4+}); 0,167 (C^{5+}); 0,143 (N^{6+}); 0,125 (O^{7+}); 0,05 (Ca^{19+}); 0,019 (I^{52+}); 0,011 (U^{91+}). Raza ionilor hidrogenoizi scade cu creșterea lui Z și este de Z ori mai mică decât raza hidrogenului (relația 1-1).

1-4. Se aplică relația 1-2, care se scrie pentru $n = (3V/4\pi r_0^3)^{1/6}$; $n_1 = [3 \times 2,89 \times 10^{-26}/4 \times 3,14(0,53 \times 10^{-10})^3]^{1/6} \cong 6$ și $n_2 = [3 \times 3,96 \times 10^{-29}/4 \times 3,14(0,53 \times 10^{-10})^3]^{1/6} \cong 2$; electronul nu ajunge în final pe nivelul fundamental. În fig. 46 — vezi dimensiunea relativă a celor doi atomi de hidrogen, conform modelului lui Bohr.

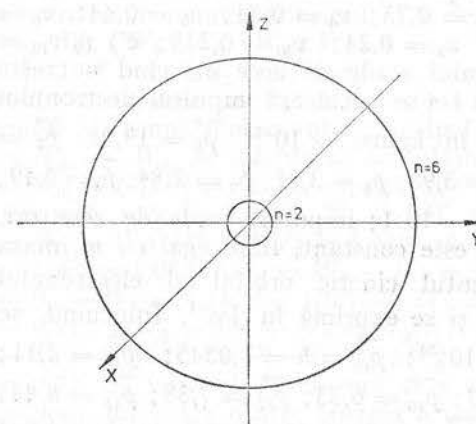


Fig. 46 Dimensiunile relative ale atomului de hidrogen în stările energetice $n = 2$ și $n = 6$ (ex. 1-4)

* Relațiile de calcul menționate în text sînt cuprinse în tabelul sintetic nr. 24.

1-5. Aplicând relația 1-1 scrisă în forma: $n = (r_n/r_0)^{1/2}$ se calculează n din valorile date. Lipsesc nivelele $n = 3, 5$ și 6 . Nivelul final: $n = 7$.

1-6. Se aplică relațiile din tabelul 24. a) Înlocuind valorile în relația 1-1 se obțin $r_1 = r_0 = 0,529 \times 10^{-10}$ m și valorile pentru r_n (în $m \times 10^{-10}$): $r_2 = 2^2 \times 0,529 = 2,12$; $r_3 = 3^2 \times 0,529 = 4,76$; $r_4 = 8,46$; $r_5 = 13,22$; $r_6 = 19,04$; $r_7 = 25,92$; $r_8 = 33,86$; $r_9 = 42,85$; $r_{10} = 52,90$; a') $r_0:r_2:r_3:r_4:r_5:r_6:r_7:r_8:r_9:r_{10} = 1:2^2:3^2:4^2:5^2:6^2:7^2:8^2:9^2:10^2$. Raportul razelor este egal cu raportul pătratelor numerelor naturale, respectiv cu pătratele valorilor numărului cuantic n ; a'') diferențele se dau în $m \times 10^{-10}$: $r_2 - r_0 = 1,59$; $r_3 - r_2 = 2,64$; $r_5 - r_4 = 3,70$; $r_5 - r_4 = 4,76$; $r_6 - r_5 = 5,82$; $r_7 - r_6 = 6,88$; $r_8 - r_7 = 7,93$; $r_9 - r_8 = 8,99$; $r_{10} - r_9 = 10,40$; diferența dintre valorile razelor a două stări de energie consecutive crește paralel cu n , dar creșterea relativă $[r_{(n+1)} - r_n]/r_n$ scade cu creșterea lui n , astfel: $(r_2 - r_0)/r_0 = (2,12 - 0,529)/0,529 = 3$; $(r_3 - r_2)/r_2 = 1,25$; $(r_4 - r_3)/r_3 = 0,78$; $(r_5 - r_4)/r_4 = 0,56$; $(r_6 - r_5)/r_5 = 0,44$; $(r_7 - r_6)/r_6 = 0,36$; $(r_8 - r_7)/r_7 = 0,30$ (t); $(r_9 - r_8)/r_8 = 0,26$ (5); $(r_{10} - r_9)/r_9 = 0,24$, ceea ce reflectă faptul că, odată cu creșterea valorilor lui n , nivelele de energie se „îndesesc“. b) Înlocuind valorile în relația 1-2 se obțin $V_0 = 0,62 \times 10^{-30}$ m³ și valorile V_n (în m³): $V_2 = 3,97 \times 10^{-28}$; $V_3 = 4,52 \times 10^{-28}$; $V_4 = 2,54 \times 10^{-27}$; $V_5 = 9,69 \times 10^{-27}$; $V_6 = 2,89 \times 10^{-26}$; $V_7 = 7,29 \times 10^{-26}$; $V_8 = 1,62 \times 10^{-25}$; $V_9 = 2,39 \times 10^{-25}$; $V_{10} = 6,2 \times 10^{-25}$; b') $V_0:V_{10} = 1:15\,625 \approx 1:15\,500$. Volumul atomului crește cu aproximativ cincisprezece mii cinci sute de ori când n crește de la unu la zece. c) Înlocuind valorile în relația 1-3 se obțin valorile vitezelor (v_n) exprimate în $m \cdot s^{-1} \times 10^{-6}$: $v_0 = 2,187$; $v_2 = 2,187/2 = 1,09$; $v_3 = 2,18/3 = 0,73$; $v_4 = 0,54$; $v_5 = 0,44$; $v_6 = 0,36$; $v_7 = 0,31$; $v_8 = 0,27$; $v_9 = 0,24$; $v_{10} = 0,219$; c') $v_0:v_{10} = 10:1 = n_{10}:n_0$. Viteza electronului scade de zece ori când n crește de zece ori. d)* Cu ajutorul relației 1-4 se calculează impulsul electronului ($\vec{p}_n$). Valorile impulsului se dau în $kgm \cdot s^{-1} \times 10^{-25}$: $\vec{p}_0 = 19,92$; $\vec{p}_2 = 9,96$; $\vec{p}_3 = 6,64$; $\vec{p}_4 = 4,98$; $\vec{p}_5 = 3,98$; $\vec{p}_6 = 3,32$; $\vec{p}_7 = 2,84$; $\vec{p}_8 = 2,49$; $\vec{p}_9 = 2,21$; $\vec{p}_{10} = 1,99$; d') $\vec{p}_0:\vec{p}_{10} = 10:1$; impulsul scade de zece ori. Raportul dintre impuls și viteză este constant, fiind egal cu m , masa electronului: $\vec{p}_n/v_n = m$. e) Momentul cinetic orbital al electronului se calculează aplicând relația 1-5 și se exprimă în $J \cdot s^{-1}$. Înlocuind, se obțin valorile lui $\vec{p}_l$ în $J \cdot s^{-1} \times 10^{-34}$: $\vec{p}_{l0} = \hbar = 1,0545$; $\vec{p}_{l2} = 2,11$; $\vec{p}_{l3} = 3,16$; $\vec{p}_{l4} = 4,22$; $\vec{p}_{l5} = 5,27$; $\vec{p}_{l6} = 6,33$; $\vec{p}_{l7} = 7,38$; $\vec{p}_{l8} = 8,44$; $\vec{p}_{l9} = 9,49$; $\vec{p}_{l10} = 10,54$; e') $\vec{p}_{l0}:\vec{p}_{l10} = 1:10$. Momentul cinetic orbital crește proporțional cu n , adică de zece ori. f) Durata unei „evoluii“ a electronului în jurul nucleului, sau perioada, se calculează aplicând

relația 1-6. Valorile lui τ se dau în $s \times 10^{-15}$: $\tau_0 = 0,152$; $\tau_2 = 0,152 \times 2^3 = 12,2$; $\tau_3 = 0,152 \times 3^3 = 4,10$; $\tau_4 = 9,73$; $\tau_5 = 19,0$; $\tau_6 = 32,8$; $\tau_7 = 52,1$; $\tau_8 = 77,8$; $\tau_9 = 110,8$; $\tau_{10} = 152$; f') $\tau_0:\tau_{10} = 1:1\,000$. Durata unei „rotații“ complete crește de o mie de ori, proporțional cu n^3 . g) Frecvența electronului în jurul nucleului se calculează aplicând relația 1-7. Valorile lui ν_n se dau în $s^{-1} \times 10^{-14}$: $\nu_0 = 6,58$; $\nu_2 = 3,20$; $\nu_3 = 2,4$; $\nu_4 = 1,0$; $\nu_5 = 0,52$; $\nu_6 = 0,30$; $\nu_7 = 0,19$; $\nu_8 = 0,13$; $\nu_9 = 0,09$; $\nu_{10} = 0,0658$; g') $\nu_0:\nu_{10} = n_{10}^3:n_0^3 = 1\,000:1$; frecvența electronului în jurul protonului scade de o mie de ori; h) Aplicând relația 1-8 se calculează energia cinetică (E_c). Valorile se dau în $J \times 10^{-19}$: $E_{c0} = 21,78$; $E_{c2} = 21,78/2^2 = 5,44$; $E_{c3} = 21,78/3^2 = 2,42$; $E_{c4} = 1,36$; $E_{c5} = 0,87$; $E_{c6} = 0,60(5)$; $E_{c7} = 0,44$; $E_{c8} = 0,34$; $E_{c9} = 0,27$; $E_{c10} = 0,21(78)$; h') $E_{c0}:E_{c10} = 100:1$; energia cinetică scade de o sută de ori, adică variază invers proporțional cu pătratul lui n . i) Energia potențială (E_p) se calculează aplicând relația 1-9. Valorile obținute se exprimă în $J \times 10^{-19}$: $E_{p0} = -43,56$; $E_{p2} = -10,9$; $E_{p3} = -4,85$; $E_{p4} = -2,72$; $E_{p5} = 1,74$; $E_{p6} = -1,21$; $E_{p7} = -0,89$; $E_{p8} = -0,68$; $E_{p9} = -0,54$; $E_{p10} = -0,435$; energia potențială crește de o sută de ori; j) Energia totală calculată ca sumă a energiei cinetice și energiei potențiale se obține înlocuind valorile în relația 1-10. Rezultatele se dau în $J \times 10^{-19}$: $W_0 = -21,78$; $W_2 = -5,44(5)$; $W_3 = -2,42$; $W_4 = -1,36$; $W_5 = -0,87$; $W_6 = -0,60(5)$; $W_7 = -0,44$; $W_8 = -0,34$; $W_9 = -0,27$; $W_{10} = -0,218$; j') raportul $W_0:W_{10} = (-100):(-1)$ arată că energia totală a electronului crește de o sută de ori cu creșterea de la 1 la 10 a numărului cuantic principal; j'') Se poate scrie: $W_0:W_2:W_3:W_4:W_5:W_6:W_7:W_8:W_9:W_{10} = 1:2^{-2}:3^{-2}:4^{-2}:5^{-2}:6^{-2}:7^{-2}:8^{-2}:9^{-2}:10^{-2} = n_0^{-2}:n_2^{-2}:n_3^{-2}:n_4^{-2}:n_5^{-2}:n_6^{-2}:n_7^{-2}:n_8^{-2}:n_9^{-2}:n_{10}^{-2}$; j''') Diferența dintre energia totală a două nivele caracterizate prin două valori ale numărului cuantic principal, ce diferă prin unitate: $\Delta W = W_{n+1} - W_n$, se calculează cu relația 1-11. De exemplu: $W_2 - W_0 = W_0[1 - (1/2^2)] = (21,78 - 5,44) \times 10^{-19} = 16,34 \times 10^{-19}$ J. În cele ce urmează, valorile lui W_0, W_n și ΔW se dau în $J \times 10^{-19}$. $\Delta W_2 = W_3 - W_2 = W_0(1/2^2 - 1/3^2) = 3,025$; $\Delta W_3 = W_4 - W_3 = W_0(1/3^2 - 1/4^2) = 1,06$; $\Delta W_4 = W_5 - W_4 = W_0(1/4^2 - 1/5^2) = 0,49$; $\Delta W_5 = W_6 - W_5 = W_0(1/5^2 - 1/6^2) = 0,27$; $\Delta W_6 = W_7 - W_6 = W_0(1/6^2 - 1/7^2) = 0,21$; $\Delta W_7 = W_8 - W_7 = W_0(1/7^2 - 1/8^2) = 0,10$; $\Delta W_8 = W_9 - W_8 = W_0(1/8^2 - 1/9^2) = 0,07$; $\Delta W_9 = W_{10} - W_9 = W_0(1/9^2 - 1/10^2) = 0,05$. Se vede că pe măsură ce n crește (electronul se depărtează de nucleu), diferența dintre energia a două stări staționare se micșorează (în cazul dat de $16,34:0,05 \approx 327$ ori). Pe măsură ce electronul se îndepărtează de nucleu, tranziția lui pe nivele superioare necesită mai puțină energie, fiind determinată de scăderea atracției nucleului cu creșterea distanței dintre acesta și electron. Starea energetică a atomului

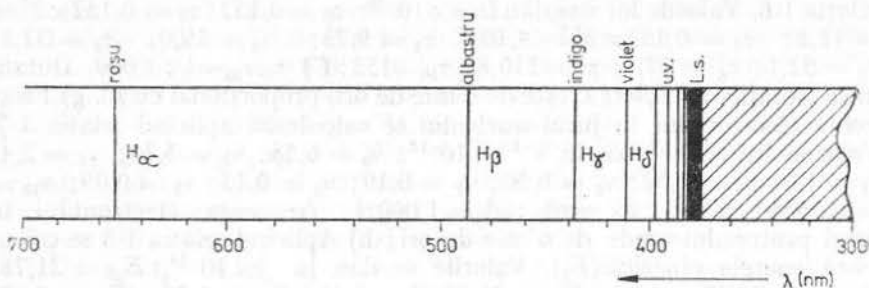


Fig. 47 Seria Balmer (în vizibil) din spectrul optic al hidrogenului (ex. 1-6)

la excitații puternice se reflectă în imaginea spectrelor optice ale atomilor (vezi paragraful E și fig. 47), liniile din seriile spectrale îndesându-se spre lungimile de undă mici.

1-7. a) Relația 1-1 scrisă: $n = (r_n/r_0)^{1/2}$ (relația 1-13) servește la calcularea stării inițiale $n_i = (2,12/0,53)^{1/2} = 2$; aplicând relația 1-3 se calculează viteza corespunzătoare: $v_i = v_0/2 = 21,87 \times 10^5/2 = 10,93 \times 10^5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. Pentru aflarea vitezei finale (v_f) se scade din v_0 cantitatea indicată în text: $v_f = v_i - 0,3v_0 = 10,93 \times 10^5 - 0,3 \times 21,87 \times 10^5 = 4,375 \times 10^5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$; și explicitînd pe n în relația 1-2 se calculează $n_f = v_0/v_f = 21,87 \times 10^5/4,375 \times 10^5 = 5$. b) Relația 1-8 se scrie: $\Delta E_c = E_{c2} - E_{c5} = E_{c0}(1/n_2^2 - 1/n_5^2)$ (relația 1-14). Înlocuind, $\Delta E_c = 21,78 \times 10^{-19}(1/2^2 - 1/5^2) = 4,57 \times 10^{-19} \text{ J}$ sau $13,6(21/100) = 2,856 \text{ eV}$. c) Da, deoarece se modifică distanța electronului față de nucleu.

1-8. Relația 1-10 se scrie: $W_0/2^2 = W_0Z^2/4^2$ și rezultă $Z = 2$. Este He^+ ; aplicînd relația 1-1, rezultă $r_{\text{He}} = 0,53 \times 10^{-10} \times 2^2/2 = 1,06 \times 10^{-10} \text{ m}$ și $r_{\text{H}} = 0,53 \times 10^{-10} \times 2^2 = 2,12 \times 10^{-10} \text{ m}$; se scrie raportul $r_{\text{H}^+} : r_{\text{He}^+} = 2,12 : 1,06 = 2:1$. Raza ionului He^+ este de două ori mai mică.

1-9. Din enunț: $\Delta E_c(\text{X})/\Delta E_c(\text{H}) = 16$. Folosind relația 1-14 se poate scrie: $E_{c0} \times Z^2(1/n_2^2 - 1/n_1^2)/E_{c0}(1/n_2^2 - 1/n_1^2) = 16$, $Z^2 = 16$ și $Z = 4$. Este ionul hidrogenoid Be^{3+} . Pentru aflarea lui n inițial (n_i) se transcrie relația 1-8 astfel: $n_n = (E_{c0}Z^2/E_{cn})^{1/2}$ (1-15) și se fac înlocuirile: $n_i = (13,6 \times 4^2/8,70)^{1/2} = 5$.

1-10. Energia totală a electronului în atom este suma energiilor cinetică (E_c) și potențială (E_p). Energia cinetică este jumătate din valoarea energiei potențiale (relația 1-9), deci energia totală poartă semnul energiei potențiale. Semnul minus pentru energia potențială (deci și cea totală) rezultă din condițiile de normare. Considerînd că electronul în atom se află într-o groapă de potențial (fig. 48), energia

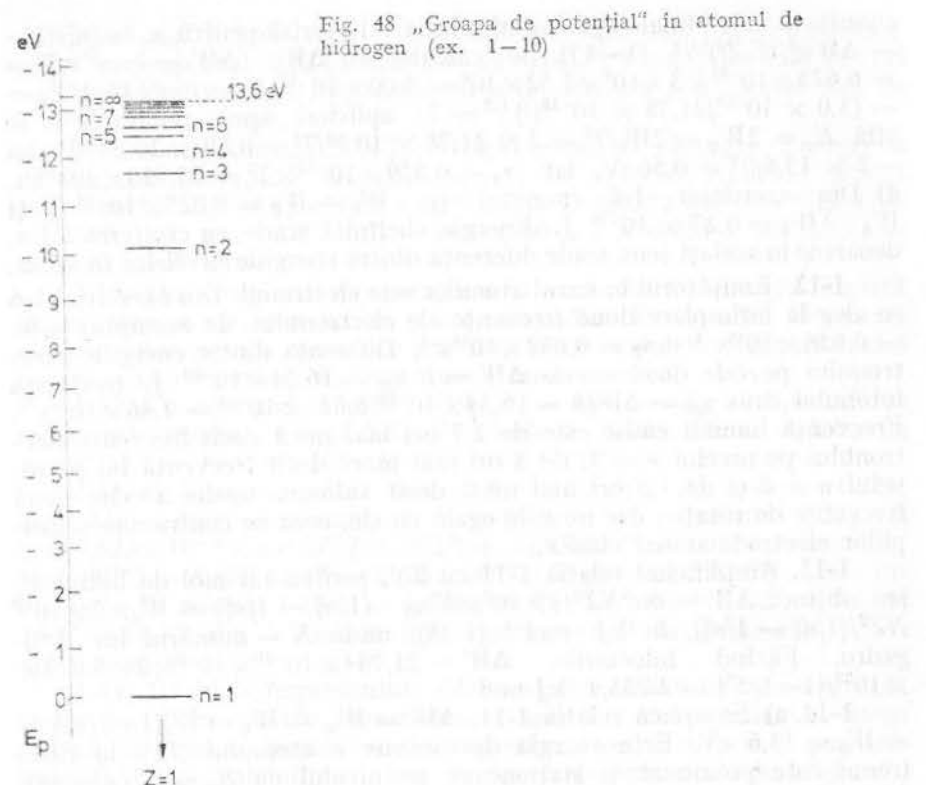


Fig. 48 „Groapa de potențial” în atomul de hidrogen (ex. 1-10)

lui maximă, egală cu zero, corespunde electronului extras din atom cînd $n = \infty$; $E_p = W = 0$. În acest caz, valorilor finite ale lui r le corespunde $E_p < 0$ și $W < 0$.

1-11. a) Se transcrie relația 1-10 pentru $n = (W_0/W_n)^{1/2}$ (1-16). Făcînd înlocuirile se obține $n = 3$, se introduce în relația 1-1 $r_3 = 0,529 \times 10^{-10} \times 3^2 = 4,76 \times 10^{-10} \text{ m}$. b) Se determină n folosind relația 1-10, $13,6 = 13,6 \times 3^2/n^2$, de unde $n = 3$; cu relația 1-1 se calculează: $r_3(\text{Li}^{2+}) = 3^2 \times 0,529 \times 10^{-10}/3 = 1,587 \times 10^{-10} \text{ m}$ și $r_3(\text{H}) = 3^2 \times 0,529 \times 10^{-10} = 4,76 \times 10^{-10} \text{ m}$; $W_3 = 13,6/3^2 = 1,51 \text{ eV}$; $\{r_3(\text{Li}^{2+}) : r_3(\text{H}) = 3$; $W_3(\text{H}) : W_3(\text{Li}^{2+}) = 9$; raza H este de 3 ori mai mare și energia electronului său de 9 ori mai mică decît a ionului Li^{2+} . c) Se calculează numărul

cuantic al stării finale n_f , folosind relația 1-11 scrisă pentru $n_f = [n_i^2/(1 - \Delta W n_i^2/W_0 Z^2)]^{1/2}$ (1-17). Se calculează ΔW , $\Delta W = h\nu = hc\tilde{\nu} = 6,625 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8 \times 2,52 \times 10^6 = 5,00 \times 10^{-19} \text{ J}$ și $n_f = \{1/[(1/2^2) - (5,0 \times 10^{-19}/(21,78 \times 10^{-19}))]\}^{1/2} = 7$; aplicînd apoi relația 1-9 se află $E_p = 2W_7 = 2W_0/7^2 = 2 \times 21,78 \times 10^{-19}/7^2 = 0,89 \times 10^{-19} \text{ J}$ sau $-2 \times 13,6/7^2 = 0,56 \text{ eV}$, iar $r_7 = 0,529 \times 10^{-10} \times 7^2 = 25,920 \times 10^{-10} \text{ m}$. d) Din exercițiul 1-6 (punctul j): $W_3 - W_2 = 3,025 \times 10^{-19} \text{ J}$ și $W_6 - W_5 = 0,27 \times 10^{-19} \text{ J}$. Energia cheltuită scade cu creșterea lui n , deoarece în același sens scade diferența dintre energiile nivelelor în atom.

1-12. Emițătorul în cazul atomilor este electronul. Din exercițiul 1-6 se alege la întîmplare două frecvențe ale electronului, de exemplu: $\nu_0 = 0,658 \times 10^{16} \text{ s}^{-1}$ și $\nu_2 = 0,082 \times 10^{16} \text{ s}^{-1}$. Diferența dintre energiile electronului pe cele două nivele $\Delta W = h\nu_{02} = 16,34 \times 10^{-19} \text{ J}$, frecvența fotonului emis $\nu_{02} = \Delta W/h = 16,34 \times 10^{-19}/6,62 \times 10^{-34} = 2,46 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$. Frecvența luminii emise este de 2,7 ori mai mică decît frecvența electronului pe nivelul $n = 1$, de 3 ori mai mare decît frecvența lui pe nivelul $n = 2$ și de 1,5 ori mai mică decît valoarea medie a celor două frecvențe de rotație, dar nu este egală cu ele, ceea ce contravine principiilor electrodinamicii clasice.

1-13. Amplificînd relația 1-11 cu $2N$, pentru un mol de hidrogen, se obține: $\Delta W = me^4 NZ^2/4 \times 10^3 \times h^2 \epsilon_0 (1/n_f^2 - 1/n_i^2) = W_0 \times 2 \times 10^{-3} NZ^2/(1/n_f^2 - 1/n_i^2)$, în $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (1-18), unde N — numărul lui Avogadro. Făcînd înlocuirile, $\Delta W = 21,784 \times 10^{-19} \times 10^{-3} \times 2 \times 6,023 \times 10^{23}/(1 - 1/5^2) = 2\,733,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1-14. a) Se aplică relația 1-11, $\Delta W = W_\infty - W_0 = W_0(1 - 1/\infty) = W_0 = 13,6 \text{ eV}$. Este energia de ionizare a atomului (E_i). b) Electronul este promovat și staționează pe nivelul cu $E_p = 0$ ($n = \infty$), deoarece nu posedă energie cinetică suplimentară pentru a se deplasa în afara atomului. Energia care trebuie conferită electronului ca să poată să părăsească atomul este energia de extracție $E_{ex} = E_i + E_c = E_i + mv^2/2$ (1-19). În cazul dat $E_i = E_{ex} = 13,6 \text{ eV}$ și $mv^2/2 = 0$. c) Cu relația 1-11, $\Delta W = W_3 - W_\infty = W_0(1/3^2) = 13,6/3^2 = 1,51 \text{ eV}$. d) Cu ajutorul relațiilor 1-11 și 1-12 se deduce relația 1-20, $\Delta W = W_0 - W_\infty = E_i = RchZ^2$; $E_i(\text{H}) = Rch = 13,6 \text{ eV}$; $E_i(\text{He}^+) = RchZ^2 = 13,6 \times 2^2 = 54,4 \text{ eV}$; $E_i(\text{H}) : E_i(\text{He}^+) = 1:2^2$. Ionul hidrogenoid He^+ se ionizează de patru ori mai greu decît atomul de H, deoarece sarcina sa nucleară (Z) este de două ori mai mare. e) Se calculează cu relația 1-20, $E_i(\text{He}^+) = 13,6 \times 2^2/2^2 = 13,6 \text{ eV}$; $E_i(\text{Be}^{3+}) = 13,6 \times 4^2/4^2 = 13,6 \text{ eV}$. Energia cheltuită este aceeași, egală cu $E_i(\text{H})$. f) Aplicînd relația 1-20 se determină: $E_i(\text{U}^{91+}) = 13,6 \times 92^2 = 115\,110,4 \text{ eV} = 0,115 \text{ MeV}$ și $E_i(\text{U}^{91+}) : E_i(\text{H}) = 1:Z^2 = 1:92^2 = 1:8\,464$. g) Se

calculează $r_0(\text{U}^{91+})$ cu relația 1-1, $r_0/Z = 0,529 \times 10^{-10}/92 = 0,00575 \times 10^{-10} \text{ m}$; raportul $0,529:0,00575 = 92$; $r_0(\text{U}^{91+})$ este de $Z = 92$ ori mai mică decît raza H, deoarece forța de atracție a nucleului este de $Z = 92$ ori mai mare.

1-15. Gazul conține $50 \times 2 \times N/22,41$ atomi de hidrogen. Energia sa de ionizare presupune tranziția $n_1 = 1$ la $n_2 = \infty$. Aplicînd relația 1-18 se obține: $\Delta W = E_i = 21,79 \times 10^{-19} \times 50 \times 2 \times 6,023 \times 10^{23} \times 10^{-3}/22,41 = 5\,859 \text{ kJ}$ sau $\Delta W = E_i = 13,6 \times 50 \times 2 \times 6,023 \times 10^{23}/22,41 = 3,657 \times 10^{25} \text{ eV}$.

1-16. Da. Surplusul de energie se transformă în energie cinetică de mișcare a electronului în afara atomului: $E_c = mv^2/2$. Se poate absorbi orice energie, deoarece mișcarea electronului în afara atomului nu este cuantificată și E_c poate avea orice valori.

1-17. Cu ajutorul relației 1-19, $E_c = mv^2/2 = E_{ex} - E_i = \Delta E$ se calculează viteza, $v = (2 \Delta E/m)^{1/2}$ (relația 1-21); făcînd înlocuirile $v = [2(15,2 - 13,6) \times 1,602 \times 10^{-19}/9,109 \times 10^{-31}]^{1/2} = 7,50 \times 10^5 \text{ ms}^{-1}$.

1-18. a) Energia cedată este: $\Delta W = (E_i/n^2) + E_c$ (relația 1-22); dar $\Delta W = hc/\lambda$; înlocuind, $\lambda = hc/[(E_i/n^2) + E_c]$ (relația 1-23) și $\lambda = 6,625 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8 / [(21,78/2^2) + 32,65] 10^{-19} = 52,176 \text{ nm}$.

b) $E_i(\text{B}^{4+}) = E_i(\text{H}) \times Z^2 = 21,78 \times 10^{-19} \times 5^2 = 544,5 \times 10^{-19} \text{ J}$. Se înlocuiește în relația 1-23 $\lambda = 6,625 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8 / [(544,5/2^2) + 32,65] 10^{-19} = 11,78 \text{ nm}$. Ambele linii spectrale sînt în domeniul uv de vid (anexa 9).

1-19. Mărimile împrumutate din mecanica clasică cu care operează teoria lui Bohr pentru caracterizarea mișcării electronului în atom (viteză, traiectorie, impuls) se sustrag măsurătorilor directe și pun sub îndoială însăși valabilitatea teoriei. Spectrele optice ale hidrogenului și ionilor hidrogenoizi, pentru care Bohr a dedus pe cale teoretică formula de calcul 1-12, care este identică cu formula empirică a lui Balmer-Ritz: $\tilde{\nu} = R(1/n_1^2 - 1/n_2^2)$, sînt dovada experimentală certă a valabilității teoriei lui Bohr aplicată atomilor monoelectronici. În relația lui Bohr, constanta $R = me^4 Z^2 / 8h^3 c \epsilon_0^2 = 1,0973742 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ este practic identică cu constanta lui Rydberg, $R_\infty = 1,0967758 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$, determinată experimental.

1-20. Prima conține un singur parametru de stare energetică: numărul cuantic n corespunzător stării staționare (relația 1-10). Cea de a doua conține doi parametri: numărul cuantic al stării inițiale (n_i) și cel al stării finale (n_f) (relația 1-11), aceasta reflectînd faptul că variația energiei atomului se face discontinuu, prin tranziția electronului de la starea inițială determinată de n_i la starea finală determinată de n_f .

1-21. a) Nici una (absorbție); b) una ($n_3 \rightarrow n_1$); c) două ($n_6 \rightarrow n_3 \rightarrow n_2$); d) una ($n_6 \rightarrow n_2$); e) una ($n_6 \rightarrow n_1$); f) trei ($n_3 \rightarrow n_7 \rightarrow n_4 \rightarrow n_2$).

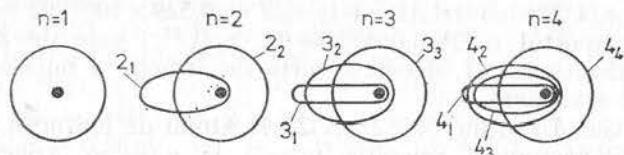


Fig. 49 Orbitele Sommerfeld pentru primele patru valori ale lui n ($n = 1, 2, 3, 4$) (ex. 1-25d)

1-22. Sînt reprezentate eronat: a) $n_2 \leftarrow n_1$; b) $n_5 \rightarrow n_4$; d) $n_3 \leftarrow n_4$ și $n_6 \leftarrow n_2$; e) $n_7 \leftarrow n_8$ și $n_9 \leftarrow n_3$.

1-23. Pot avea loc următoarele tranziții care se produc cu emisie de lumină monocromatică; $n=6 \rightarrow n=5$; $n=6 \rightarrow n=4$; $n=6 \rightarrow n=3$; $n=6 \rightarrow n=2$; $n=6 \rightarrow n=1$; $n=5 \rightarrow n=4$; $n=5 \rightarrow n=3$; $n=5 \rightarrow n=2$; $n=5 \rightarrow n=1$; $n=4 \rightarrow n=3$; $n=4 \rightarrow n=2$; $n=4 \rightarrow n=1$; $n=3 \rightarrow n=2$; $n=3 \rightarrow n=1$; $n=2 \rightarrow n=1$. În total cincisprezece tranziții, deci cincisprezece linii spectrale.

1-24. a) La punctul j al exercitiului 1-6 rezultă că: $W_3 - W_2 = 3,02 \times 10^{-19} \text{ J}$ și $W_5 - W_4 = 0,49 \times 10^{-19} \text{ J}$. Energia celei de a doua linii emise este de peste șase ori mai mică decât a primei linii, deoarece cu creșterea lui n diferența dintre energia nivelelor din atom scade. b) Pentru H (exercitiul 1-6), $W_3 - W_2 = 3,02 \times 10^{-19} \text{ J}$; Pentru He^+ (relația 1-11), $W_3 - W_2 = 3,02 \times 10^{-19} \times 2^2 = 12,08 \times 10^{-19} \text{ J}$. În cazul He^+ , energia emisă este de Z^2 , adică de 4 ori mai mare decât la H.

1-25. a) Tabelul 4. b) Vezi fig. 49. c) Pentru $n_\varphi = 0$, orbita corespunde unei drepte ce trece prin nucleu, ceea ce reprezintă o situație imposibilă. d) n orbite sau stări (vezi și tab. 4). e) Conform teoriei lui Bohr sînt posibile trei tranziții $n=4 \rightarrow n=3$; $n=4 \rightarrow n=2$; $n=3 \rightarrow n=2$.

Tabelul 4

Orbite Sommerfeld pentru primele patru valori ale lui n
(exercitiul 1-25)

n	n_r	n_φ	$n_\varphi/n = b/a$	Forma	Sensul creșterii excentricității
1	0	1	1	cerc	—
2	0	2	1	cerc	↓
	1	1	1/2	elipsă	
3	0	3	1	cerc	↓
	1	2	2/3	elipsă	
	2	1	1/3	"	
4	0	4	1	cerc	↓
	1	3	3/4	elipsă	
	2	2	1/2	"	
	3	1	1/4	"	

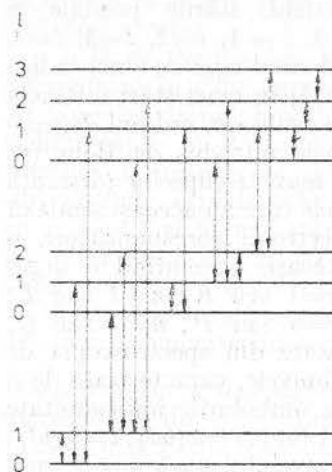


Fig. 50 Tranzițiile posibile între nivelele $n = 1, 2, 3$, (ex. 1-25)

Conform teoriei Sommerfeld-Bohr, ținînd seama de cuantificarea în plan și de regulile de selecție, sînt posibile șaptesprezece tranziții (fig.50); în spectru apar șaptesprezece linii cu paisprezece mai multe decât cele prevăzute de teoria lui Bohr. f) Din relația 1-27 se vede că W (energia totală) depinde numai de n — numărul cuantic principal, adică de suma ($n_r + n_\varphi$) nu și de fiecare valoare a acestora, luată separat. Asemenea orbite, care diferă prin formă (n_φ), dar pe care electronul are aceeași energie totală se numesc degenerate. Ordinul degenerării (sau degenerescența) este dat de numărul termenilor (orbitelor) de egală energie. În cazul discutat, degenerescența este de ordinul n ; pentru $n = 1$ nu există degenerare; pentru $n=2$, ordinul degenerării este doi; $n_\varphi=2$ (2_2 — cerc) și $n_\varphi = 1$ (2_1 — elipsă), orbite dublu degenerate în raport cu energia totală. Pentru $n=3$, degenerarea este de ordinul trei: $n_\varphi = 3$ (3_3 — cerc), $n_\varphi = 2$ (3_2) și $n_\varphi = 1$ (3_1) — elipse, orbite triplu degenerate etc.; vezi figura 49. h) Subnivel. i) $l = 0$, semnifică valoarea zero pentru unghiul de precesie, fiind cazul orbitei circulare care are un singur parametru: unghiul φ , deci mișcarea electronului se face cu viteza constantă și precesia este nulă. Valoarea zero pentru n_φ (punctul c) este o situație imposibilă. Acest fapt duce însă la concluzia eronată că nici momentul cinetic orbital ($\vec{p}_\varphi$) nu ar putea avea valoarea zero, așa cum decurge din condiția de cuantificare a momentului cinetic orbital în teoria lui Sommerfeld: $\vec{p}_\varphi = n_\varphi \hbar$ (relația 1-28). În realitate, $\vec{p}_\varphi$ poate fi zero. Introducerea numărului cuantic orbital l elimină acest neajuns (el variînd de la 0 la $n-1$). Cuantificarea momentului cinetic orbital, în funcție de l , se scrie: $p_l = mvr = l\hbar$ (relația 1-29), unde $l=0, 1, 2, \dots (n-1)$.

1-26. a) Conform modelului lui Sommerfeld, stările posibile în atomul de hidrogen, pentru $n=5$, sînt: $l=0, l=1, l=2, l=3, l=4$, ordinul degenerării în raport cu energia totală fiind egal cu cinci (adică cu valoarea lui n). Nivelul se despică (scindează) în cinci stări distincte (vezi și fig. 3). Mai departe se va vedea că, în realitate, ordinul degenerării este mult mai mare. b) Numărul cuantic introdus de Bohr (n) determină, în teoria lui Sommerfeld, semiaxa mare a elipselor (distanța maximă dintre nucleu și electron). Toate orbitele care au aceeași semiaxă mare formează un înveliș sau nivel, iar electronii corespunzători, o pătură electronică. Energia orbitelor este aceeași, prezentînd o degenerare de ordinul n . Nivelele se notează: $n=1$ sau K ; $n=2$ sau L ; $n=3$ sau M ; $n=4$ sau N ; $n=5$ sau O ; $n=6$ sau P ; $n=7$ sau Q ; $n=8$ sau R etc., simbolurile fiind împrumutate din spectroscopia de raze X . c) Nivelul $n=6$ se despică în șase subnivele, caracterizate de l , numărul cuantic orbital, care se notează cu simbolurile împrumutate din spectroscopia optică, astfel: $l=0$ ($6s$); $l=1$ ($6p$); $l=2$ ($6d$); $l=3$ ($6f$); $l=4$ ($6g$); $l=5$ ($6h$). Structura este analoagă nivelului $n=6$ din atomul de hidrogen, fiind în ambele cazuri specii atomice monoelectronice.

1-27. a) Conform relației 1-30, orientarea vectorului $\vec{p}_l$ este cuantificată, fiind permise numai acele unghiuri α pentru care $\cos \alpha$ este egal cu raportul a două numere întregi (m/l), adică este un număr întreg. Valorile întregi pentru $\cos \alpha$ sînt numai: $+1$ cînd $\alpha = 0$, -1 cînd $\alpha = 180^\circ$ și 0 cînd $\alpha = 90^\circ$. Urmează că m , denumit număr cuantic magnetic, variază de la $-l$ la $+l$, adică poate lua numai valori întregi cuprinse între $-l$ și $+l$ (inclusiv 0) și anume: $-l, -l+1, \dots, -1, 0, 1, \dots, +l$. b) Pentru fiecare valoare a lui l , m are în total $2l+1$ valori diferite. c) Pentru a determina poziția în spațiu a unui punct material, cum este considerat electronul în teoria lui Bohr-Sommerfeld, e nevoie de trei coordonate, respectiv de trei condiții de cuantificare dintre care două în plan (semiaxa mare a elipsei, dată de n , și semiaxa mică, dată de l) și cea de a treia, condiția de cuantificare în spațiu, care fixează orientarea orbitei față de o direcție privilegiată (în cazul dat vectorul momentului magnetic exterior, $\vec{H}$), dată de m (sau m_l). Reamintind că $\vec{p}_l$ este un vector ce trece prin focar (fig. 2) și este perpendicular pe planul elipsei, reprezentînd oarecum „axa de rotație” a orbitei, se poate înțelege că orientarea lui $\vec{p}_l$ în raport cu $\vec{H}$ reprezintă însăși orientarea în spațiu a orbitei eliptice. Așadar, fiecare valoare a lui m reprezintă o orientare posibilă a lui $\vec{p}_l$ și implicit a planului orbitei. Cîte valori există pentru m , tot atîtea orbite există în subnivel, respectiv pentru un l dat există $2l+1$ orbite. d) Pentru $l=3$, există $2 \times 3 + 1 = 7$ valori pentru m și anume $m = \pm 3, \pm 2, \pm 1$ și 0 . Pentru $l=2$, există $2 \times 2 + 1 = 5$ valori,

date de $m = \pm 2, \pm 1$ și 0 . Pentru $l=1$, există $2+1=3$ valori pentru m și anume $m = \pm 1$ și 0 . e) În absența unui cîmp perturbator, stările sînt degenerate.

1-28. a) Pentru $l=3$ există $2 \times 3 + 1 = 7$ stări distincte, care se diferențiază în cîmp magnetic prin valorile lui $m = \pm 3, \pm 2, \pm 1$ și 0 . În absența cîmpului perturbator, subnivelul prezintă o degenerare de ordinul șapte. b) Pentru fiecare valoare a lui l , numărul de stări posibile prezintă o degenerare de ordinul $(2l+1)$ (1-31). c) În nivelul $n=4$ sînt posibile următoarele stări: $l=0$ cu $m=0$ (o singură stare); $l=1$ cu $m = \pm 1$ și 0 (trei stări); $l=2$ cu $m = \pm 2, \pm 1$ și 0 (cinci stări) și $l=3$ cu $m = \pm 3, \pm 2, \pm 1$ și 0 (șapte stări). În absența cîmpului perturbator, stările sînt degenerate, ordinul degenerării fiind $1 + 3 + 5 + 7 = 16$. d) Așa cum rezultă din calculul efectuat la punctul c, numărul de stări degenerate într-un nivel n este dat de $\sum (2l+1) = n^2$ (relația

1-32). Relația a fost dată de Rydberg. Pentru cazul de la punctul c, numărul stărilor degenerate, pentru nivelul $n=4$, este $4^2 = 16$, identic cu valoarea găsită prin însumarea stărilor e) Vezi fig. 51.

1-29. Goudsmith și Uhlenbeck, în anul 1925, au presupus că electronul, concomitent cu mișcarea orbitală, are și o mișcare de rotație în jurul axei proprii, denumită spin (de la *to spin*, în englezește — „a se roti”). De fapt, spinul nu se poate interpreta ca o mișcare mecanică a electronului, ci ca o proprietate specifică acestuia și majorității particulelor elementare. Existența spinului determină un moment

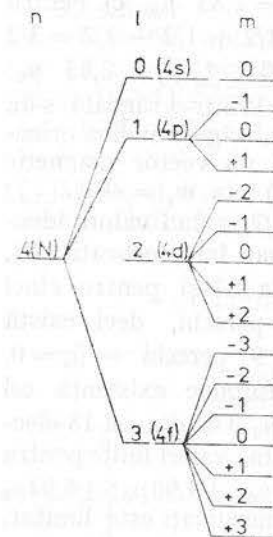


Fig. 51 Despicarea (scindarea) nivelului $n=4$ în cîmp magnetic (ex. 1-28 e)

kinetic ($\vec{p}_s$) și unul magnetic (m_s sau $\vec{\mu}_s$) suplimentar, caracterizate printr-un număr cuantic propriu al electronului, numărul cuantic de spin (s). Momentul cinetic de spin ($\vec{p}_s$) se calculează din relația: $\vec{p}_s = s\hbar/2\pi = s\hbar$ (relația 1-33), unde $s = 1/2$. Numărul de orientări posibile ale vectorului momentului de spin față de un câmp exterior este dat de relația de multiplicitate $(2s + 1)$ (relația 1-34), din care rezultă două orientări posibile ce se exprimă cu ajutorul celor două valori pentru numărul cuantic (magnetic) de spin: $m_s = \pm 1/2$. Cele două orientări ale momentului magnetic de spin determină energii diferite (deși apropiate ca valoare), ceea ce face ca liniile spectrale să se dedubleze atunci când degenerarea se suprimă sub influența unui câmp perturbator.

1-30. a) $\mu_0 = 1,602 \times 10^{-19} \times 6,625 \times 10^{-34}/4 \times 3,14 \times 9,109 \times 10^{-31} = 9,272 \times 10^{-24} \text{ A} \cdot \text{m}^2$. b) Pentru $l = 0$ (4s), $\vec{\mu} = 0$ (o singură stare); $l = 1$ (4p), $\vec{\mu} = \pm \mu_0$ și 0 (trei stări); $l = 2$ (4d), $\vec{\mu} = \pm 2\mu_0, \pm \mu_0$ și 0 (cinci stări); $l = 3$ (4f), $\vec{\mu} = \pm 3\mu_0, \pm 2\mu_0, \pm \mu_0$ și 0 (șapte stări). În câmp magnetic nivelul $n = 4$ se despică în 16 stări (vezi și fig. 51), deci există 16 valori pentru μ .

1-31. Se aplică relația din enunț. a) Pentru un electron neîmperecheat, $\uparrow$, cu $s = 1/2$, $\vec{\mu}_s = 2[1/2(1/2 + 1)]^{1/2} \mu_0 = \sqrt{3}\mu_0 = 1,73 \mu_0$; pentru un electron, $\vec{\mu}_s$ nu este egal cu μ_0 , așa cum rezultă din teoria lui Bohr (vezi relația 1-36), ci cu $1,73 \mu_0$, deci cu o valoare mult mai mare. b) Pentru doi electroni cuplați, $\uparrow\uparrow$, $\vec{\mu}_s = 0$; pentru doi electroni cu spin paralel, $\uparrow\uparrow$, $s = 1/2 + 1/2 = 1$ și $\vec{\mu}_s = 2\sqrt{2} \mu_0 = 2,83 \mu_0$. c) Pentru $\uparrow\uparrow$, $s = 1/2$ și $\vec{\mu}_s = 1,73 \mu_0$; pentru $\uparrow\uparrow\uparrow$, $s = 1/2 + 1/2 + 1/2 = 3/2$ și $\vec{\mu}_s = 3,87 \mu_0$. d) Pentru $\uparrow\uparrow\uparrow$, $\vec{\mu}_s = 0$; pentru $\uparrow\uparrow\uparrow$, $\vec{\mu}_s = 2,83 \mu_0$; pentru $\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$, $s = 2$ și $\vec{\mu}_s = 2\sqrt{6} \mu_0 = 4,90 \mu_0$. Printr-o săgeată s-au notat electronii; prin liniuță (-) câte o orbită. Sensul săgeții indică orientarea momentului magnetic de spin în raport cu un vector magnetic exterior, de exemplu: un electron cu $m_s = 1/2$ ($\uparrow$) sau $m_s = -1/2$ ($\downarrow$); doi electroni, unul cu $m_s = 1/2$, altul cu $m_s = -1/2$, având valori identice pentru n, l și m se numesc *electroni cuplați*, sau *împerecheați* ($\uparrow\downarrow$).

1-32. a) $\vec{\mu}_s = 2(2 \times 1/2 - 2 \times 1/2) \mu_0 = 0$; la fel și pentru cinci perechi: $\vec{\mu}_s = 2(5/2 - 5/2) \mu_0 = 0$. b) $17/2 = 8,5$ perechi, deci există un electron necuplat; $\vec{\mu}_s = \pm 1,73 \mu_0$; $18/2 = 9$ perechi — $\vec{\mu}_s = 0$. c) Nu, deoarece un număr impar de electroni presupune existența cel puțin a unui electron necuplat, deci $\vec{\mu}_s = \pm 1,73 \mu_0$. Da, din cei 18 electroni pot fi necuplați 2, 4, 6 etc. electroni, ce determină valori finite pentru momentele magnetice de spin, respectiv $\vec{\mu}_s = \pm 2,83 \mu_0$; $\pm 4,90 \mu_0$; $\pm 6,92 \mu_0$ etc. Practic însă, în atomi, numărul electronilor necuplați este limitat.

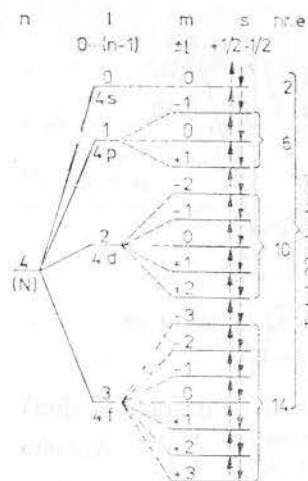


Fig. 52 Numărul de stări posibile pentru electron, în funcție de numerele cuantice n, l, m, s , pe nivelul $n=4$ (ex. 1-33)

1-33. Vezi schema din fig. 52. Din schemă rezultă că sînt posibile în total 32 stări (adică $2n^2 = 2 \times 4^2 = 32$ — conform relației 1-32). Pentru $l = 0$ (s) sînt posibile $2(2l + 1) = 2$ stări ($m = 0$ și $s = \pm 1/2$), pentru $l = 1$ (p) sînt posibile $2(2 \times 1 + 1) = 6$ stări; pentru $l = 2$ (d) sînt posibile $2(2 \times 2 + 1) = 10$ stări, pentru $l = 3$ (f), $2(2 \times 3 + 1) = 14$ stări (vezi schema din fig. 52), în total $2 + 6 + 10 + 14 = 32$ stări.

1-34. Se aplică relația 1-38: a) $S = +1/2 + 1/2 = 1$; b) $S = +1/2 - 1/2 = 0$; c) $S = 5 \times 1/2 = 5/2$; d) $S = \pm 7/2$; e) $S = \pm 3/2$; f) $S = \pm 1/2$.

1-35. a) $L = m_1 + m_2 + m_3 = -1 + 0 + 1 = 0$, simbol S; b) $L = 2 + 1 + 0 - 1 - 2 = 0$, simbol S.

1-36. a) Vezi tabelul 5. Fiecare din stările P, D, F și G este degenerată. Ordinul degenerării este 3, 5, 7 și 9 respectiv. Fiecare stare dege-

Tabelul 5

Valorile lui j pentru diferite valori ale lui l
(exercițiul 1-36)

l	simbolul pentru L	s	$j = l \pm s$	
			$j = l + s$	$j = l - s$
0	S	1/2	1/2	—
1	P	1/2	3/2	1/2
2	D	1/2	5/2	3/2
3	F	1/2	7/2	5/2
4	G	1/2	9/2	7/2

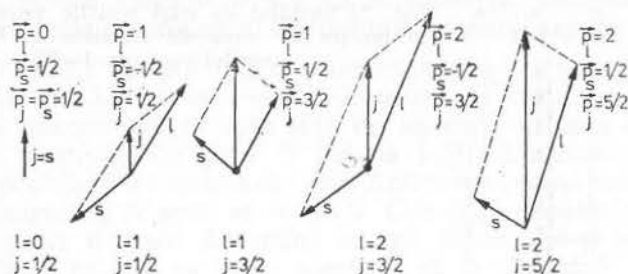


Fig. 53 Orientarea în spațiu a momentelor $\vec{p}_l$ și $\vec{p}_s$ în raport cu direcția momentului resultant $\vec{p}_j$ (ex. 1-36 b)

nerată, cu excepția stării $l = 0$ (s) pentru care $j = s$, se despică în două stări determinate de cele două valori pentru j : $j = l + 1/2$ și $j = l - 1/2$. Aceasta explică scindarea (despicarea) în dublete a liniilor spectrale în câmp electric (efectul Stark). b) Figura 53.

1-37. Vezi figura 54.

1-38. a) Primul caz se referă la doi electroni echivalenți, adică cu valorile pentru n și l egale. Pentru un singur electron ordinul degenerării orbitale (numărul orbitelor de energie egală) este $2l + 1$ și ordinul degenerării în raport cu spinul (multiplicitatea de spin) este 2 pentru fiecare stare (caracterizată prin anumite valori ale lui n , l și m): $2 \times 1/2 + 1 = 2$, deci pentru un singur electron numărul stărilor posibile sau ordinul degenerării totale este $2(2l + 1)$ (relația 1-31'). Pentru un număr de k electroni echivalenți, ordinul degenerării totale este egal cu numărul combinațiilor a $2(2l + 1)$ elemente luate câte k :

$$C_{2(2l+1)}^k = \frac{2(2l+1)!}{k! [2(2l+1) - k]!} \quad (1-31'')$$

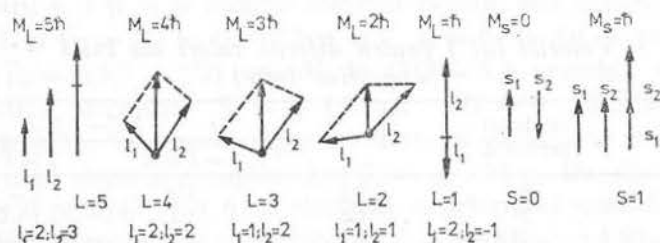


Fig. 54 Orientarea reciprocă a momentelor orbitale și de spin la doi electroni d^2 , reprezentată prin modelul vectorial (ex. 1-37)

Termenii spectrali pentru doi electroni echivalenți p^2
(exercițiul 1-38)

$M_S = s_1 + s_2$				
$M_L = l_1 + l_2$	1	0	-1	
2	—	$1 \begin{smallmatrix} + & - \\ 1 & 1 \end{smallmatrix}$	—	—
1	$2 \begin{smallmatrix} + & + \\ 1 & 0 \end{smallmatrix}$	$3 \begin{smallmatrix} + & - \\ 1 & 0 \end{smallmatrix}$	$4 \begin{smallmatrix} - & + \\ 1 & 0 \end{smallmatrix}$	$5 \begin{smallmatrix} - & + \\ 1 & 0 \end{smallmatrix}$
0	$6 \begin{smallmatrix} + & + \\ 1 & -1 \end{smallmatrix}$	$7 \begin{smallmatrix} + & - \\ 1 & -1 \end{smallmatrix}$	$8 \begin{smallmatrix} - & + \\ 1 & -1 \end{smallmatrix}$	$9 \begin{smallmatrix} - & - \\ 1 & -1 \end{smallmatrix}$
-1	$11 \begin{smallmatrix} + & + \\ -1 & 0 \end{smallmatrix}$	$12 \begin{smallmatrix} + & - \\ -1 & 0 \end{smallmatrix}$	$13 \begin{smallmatrix} - & + \\ -1 & 0 \end{smallmatrix}$	$14 \begin{smallmatrix} - & - \\ -1 & 0 \end{smallmatrix}$
-2	—	$15 \begin{smallmatrix} + & - \\ -1 & -1 \end{smallmatrix}$	—	—

În cazul concret a doi electroni echivalenți de tip p (p^2) cu $l_1 = l_2 = 1$ și $k = 2$, $C_6^2 = \frac{6!}{2!4!} = \frac{1 \times 2 \times 3 \times 4 \times 5 \times 6}{1 \times 2 \times 1 \times 2 \times 3 \times 4} = 15$. Cele cincisprezece stări rezultă din tabelul 6 (pe orizontală se trec valorile momentului magnetic de spin total $\vec{M}_S$, corespunzând proiecției momentului cinetic total de spin pe direcția câmpului magnetic exterior, perturbator și pe verticală se trec valorile momentului magnetic orbital total $\vec{M}_L$, corespunzând proiecției momentului cinetic orbital pe direcția câmpului magnetic exterior, perturbator. Valorile se obțin însumând numerele cuantice corespunzătoare l_1 cu l_2 și s_1 . Valorile individuale ale numerelor cuantice electronice care se însumează sînt date în rubricile tabelului. Prima stare $\vec{M}_L = 2$ și $\vec{M}_S = 0$ corespunde unui termen cu $L = 2$ și $2S + 1 = 1$, adică este termen singlet 1D (termenul nr. 1). Valoarea lui $\vec{M}_J = \vec{M}_L + \vec{M}_S = 2$ deci $J = 2$. Simbolul complet al termenului: 1D_2 . Acest termen prezintă o degenerare de ordinul cinci, căci pentru $L = 2$ corespund cinci valori ale lui $m = \pm 2, \pm 1$ și 0.

Cei cinci termeni sînt 1, 3, 7, 12 și 15 (coloana a doua). A doua stare este cea pentru care $L = 1$ și $S = 1$. Multiplicitatea de spin $2S + 1 = 3$. Simbolul termenului 3P (termenul nr. 2). Este un termen triplet, adică spinii se pot aranja în trei moduri diferite, corespunzător pentru $\vec{M}_S = \pm 1$ și 0. Avînd $L = 1$, momentul orbital poate avea trei orientări corespunzătoare valorilor lui $\vec{M}_L = \pm 1$ și 0. Valorile lui M_J sînt 0, 1 și 2, respectiv $J = 0, 1$ și 2. Simbolurile termenilor 3P sînt: 3P_0 , 3P_1 și 3P_2 . Multiplicitatea totală a termenului 3P_0 , sau ordinul degenerării totale, este dat de multiplicitatea lui J : $2J + 1 = 1$. Este starea pentru care $\vec{M}_L = 1$ și $\vec{M}_S = -1$ (termenul 9). Pentru termenul 3P_1 , multiplicitatea sau ordinul degenerării totale este $2J + 1 = 3$. Există trei termeni pentru care $\vec{M}_S = 0$ și $\vec{M}_L = \pm 1$ și 0, adică termenii 4, 8 și 13 (coloana a treia). Pentru termenul 3P_2 , ordinul degenerării totale este $2 \times 2 + 1 = 5$. Cei cinci termeni ai degenerării în raport cu momentul cinetic total sînt termenii 2, 6, 11, 5 și 14. A rămas o singură stare pentru care $\vec{M}_S = \vec{M}_L = 0$, adică $L = 0$, $2S + 1 = 1$, $J = 0$, $2J + 1 = 1$, simbolul 1S_0 , un singlet nedegenerat, corespunzător termenului 10. Acest procedeu poate fi aplicat în cazul determinării termenilor unui subnivel incomplet ocupat. b) Cazul al doilea, presupune existența a doi electroni echivalenți de tip s (s^2). Ordinul degenerării totale (sau multiplicitatea totală) calculat cu relația 1-31'' este:

$$C = \frac{2(2 \times 0 + 1)!}{2![(2 \times 0 + 1) - 2]!} = \infty.$$

Se obține un număr infinit de termeni egali, adică starea este nedegenerată. Termenul corespunzător stării nedegenerate este $\vec{M}_L = \vec{M}_S = 0$, $L = 0$, $2S + 1 = 1$, $J = 0$, $2J + 1 = 1$. Simbolul termenului 1S_0 . Este un termen singlet, nedegenerat.

1-39. a) Multiplicitatea de spin $2S + 1$ reprezintă numărul orientărilor posibile ale momentelor magnetice de spin necompensate, unul în raport cu celălalt, și structura fină de multiplet a unui termen spectral. b) Multiplicitatea determinată de $J : 2J + 1$, sau ordinul degenerării totale determinat de numărul cuantic intern total, reprezintă numărul de stări determinate de interacțiunea spin-orbită și numărul de stări în care se scindează un atom în câmp magnetic. c) Cînd $2S + 1 = 4$, $S = 3/2$. Trei electroni neîmperecheați se pot orienta în patru moduri diferite: $\uparrow\uparrow\uparrow$, $\uparrow\uparrow\downarrow$, $\uparrow\downarrow\downarrow$, $\downarrow\downarrow\downarrow$. d) Cînd $J=3$, numărul total de stări în care se scindează un termen în câmp magnetic este $2 \times 3 + 1 = 7$. De exemplu, pentru doi electroni echivalenți d , cu $L = 2 + 1 = 3$ și $S = 1/2 - 1/2 = 0$, termenul are simbolul 1F_3 și termenii scindați

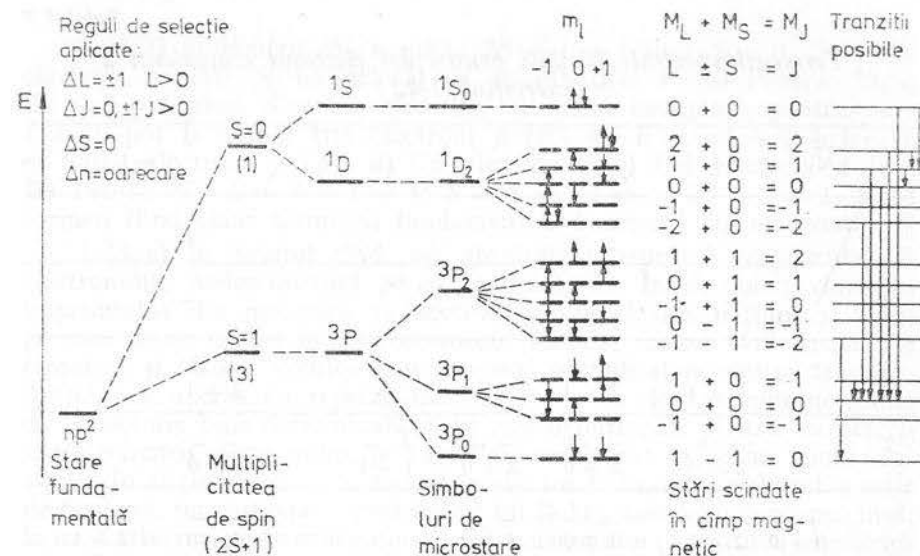


Fig. 55 Termenii (stările energetice) posibili pentru doi electroni p echivalenți (p^2) și tranzițiile posibile între stări (ex. 1-41)

(despicați) în câmp magnetic, sau degenerați în absența acestuia, sînt $J = \pm 3, \pm 2, \pm 1$ și 0, corespunzător valorilor vectorului $\vec{M}_L = \pm 3, \pm 2, \pm 1$ și 0 și $M_S = 0$.

1-40. Dintre termenii stabiliți în exercițiul 1-38, se alege cel care corespunde stării fundamentale, aplicînd regulile empirice ale lui Hund (din enunț). Conform acestora, starea fundamentală corespunde la: $S = 2 \times 1/2 = 1$; $2S + 1 = 3$; $L = 1 + 0 = 1$ și $J = L - S = 1 - 1 = 0$. Este termenul 3P_0 .

1-41. Aplicînd regulile de selecție (vezi enunțul) și folosind datele cuprinse în tabelul 6, rezultă schema din fig. 55.

1-42. Toate stările posibile pentru doi electroni echivalenți de tip d (d^2) sînt date în tabelul 7. Rezultă 45 de combinații posibile ale vectorilor momentului orbital și momentului de spin. Ceea ce se confirmă și cu relația 1-31'': $C = [2(2 \times 2 + 1)]! / 2! [2(\sqrt{2} \times 2 + 1) - 2]! = 45$. Starea fundamentală determinată cu regulile lui Hund (exercițiul 1-40) este un termen 3F ($2S + 1 = 3$, $L = 2 + 1 = 3$). Pentru calcularea numărului de stări în care se scindează termenul fundamental într-un câmp magnetic exterior se calculează multiplicitatea numărului cuantic intern total ($2J + 1$). Valoarea lui J rezultă din regula a treia a lui

Termenii spectrali posibili pentru doi electroni echivalenți d^2
(exercițiul 1-42)

$\vec{M}_S$	1	0	-1
$\vec{M}_L$			
4	-	$\begin{smallmatrix} + & - \\ 2 & + 2 \end{smallmatrix}$	-
3	$\begin{smallmatrix} + & + \\ 2 & + 1 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} + & - \\ 2 & + 1 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} - & + \\ 2 & + 1 \end{smallmatrix}$
2	$\begin{smallmatrix} + & + \\ 2 & + 0 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} + & - \\ 2 & + 0 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} - & + \\ 2 & + 0 \end{smallmatrix}$
1	$\begin{smallmatrix} + & + \\ 1 & + 0 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} + & - \\ 1 & + 0 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} - & + \\ 1 & + 0 \end{smallmatrix}$
0	$\begin{smallmatrix} + & + \\ 2 & - 2 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} + & - \\ 2 & - 2 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} - & + \\ 2 & - 2 \end{smallmatrix}$
-1	$\begin{smallmatrix} + & + \\ -1 & + 0 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} + & - \\ -1 & + 0 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} - & + \\ -1 & + 0 \end{smallmatrix}$
-2	$\begin{smallmatrix} + & + \\ -2 & + 0 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} + & - \\ -2 & + 0 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} - & + \\ -2 & + 0 \end{smallmatrix}$
-3	$\begin{smallmatrix} + & + \\ -2 & - 1 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} + & - \\ -2 & - 1 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} - & + \\ -2 & - 1 \end{smallmatrix}$
-4	-	$\begin{smallmatrix} + & - \\ -2 & - 2 \end{smallmatrix}$	-

Hund (exercițiul 1-40), $J = L - S = 3 - 1 = 2$. Termenul fundamental este 3F_2 și numărul de termeni scindați în câmp magnetic $2 \times 2 + 1 = 5$, corespunzătoare valorilor lui $M_J = \pm 2, \pm 1$ și 0.

1-43. I) a) Pentru 1S_0 rezultă: $2S + 1 = 1$ deci $S = 0$, Sînt doi electroni cuplați pe un orbital cu $L = 0$, deci s^2 . b) Pentru $^4S_{3/2}$, $2S + 1 = 4$, deci $S = 3/2$, sînt trei electroni necuplați, pentru care $L = 0$, pot fi numai trei electroni p (p^3) cu $L = -1 + 0 + 1 = 0$. c) Patru electroni p (p^4). d) Un electron d . e) Doi electroni d (d^2). II) Pentru 3F , $L = 2 + 1 = 3$; $S = 2 \times 1/2 = 1$; $2S + 1 = 3$, acest termen fiind chiar termenul fundamental. Termenul 3H nu există.

1-44. a) În primul rînd, au absolutizat aspectul corpuscular al electronului, nedescoperind pe cel ondulatoriu. În al doilea rînd, au împrumutat din mecanica și electrodinamica clasică noțiuni și teorii pe care le-au extins la microcosmosul atomic, uneori fără justificare teoretică și fără a verifica experimental posibilitatea acestui transfer. Astfel, s-a operat cu reprezentări intuitive, ca de exemplu noțiunile de traiectorie bine determinată și impuls determinat, pentru caracterizarea mișcării electronului, pe care l-au considerat ca pe un punct material. În al treilea rînd, în cadrul teoriei lui Bohr, s-au elaborat o serie de teze noi, revoluționare (postulatele lui Bohr), care s-au suprapus însă, în mod arbitrar, peste concepția clasică a sistemului (încercarea ulterioară a lui Bohr de a lega teoria clasică de cea cuantică prin principiul corespondenței nu a eliminat neajunsurile teoriei). b) Teoria cuantică veche a atomului a elaborat aparatul matematic capabil să calculeze nivelele de energie și frecvențele liniilor spectrale la atomii monoelectronici (H și hidrogenoizi), dar încercarea de a calcula nivelele de energie și frecvențele liniilor spectrale la atomii plurielectronici, începînd chiar cu He, a dat greș. De asemenea, nu se pot calcula intensitățile liniilor spectrale. Există și fapte care contravin legilor electrodinamicii clasice: frecvențele optice absorbite sau emise nu sînt identice cu frecvențele de revoluție ale electronului în jurul nucleului. Momentul magnetic orbital sugerat de teoria veche a cuantelor pentru atomul de hidrogen nu s-a găsit experimental, ceea ce dovedește că orbitele nu sînt plane cum se prevede în teoria lui Bohr-Sommerfeld, precum și multe altele. Trecînd de la atomi la molecule, teoria nu a putut calcula nici măcar energia de legătură a celei mai simple dintre molecule: cationul H_2^+ etc. c) Din teoria cuantică rămîne valabilă ideea cuantizării atomului, adică ideea despre variația discontinuă a energiei electronilor, cînd aceștia se află sub influența nucleului, precum și aspectele legate de caracterul corpuscular al electronului, cum sînt: interacțiunile de natură vectorială ale atomului, a momentelor cinetice și magnetice (modelul vectorial al atomului), care explică structura fină a spectrelor, respectiv multiplicitatea stărilor în atom. d) Luarea în considerație a aspectului ondulatoriu al electronului, pe baza ideilor lui Louis de Broglie și a ecuației lui Schrödinger, cale pe care s-a angajat mecanica cuantică și înlocuirea concepțiilor clasice despre mișcarea electronului (pe traiectorii și cu

viteze bine determinate etc.) cu prevederi de probabilitate pentru localizarea electronului, ce decurg din caracterul dualist de corpuscul-undă al acestuia, concluzie la care s-a ajuns și pe calea mecanicii matriciale, elaborate de către W. Heisenberg, P. A. M. Dirac etc.

B. Proprietățile ondulatorii ale particulelor elementare. Relația lui Louis de Broglie. Relația de incertitudine a lui Heisenberg

1-45. a) Impulsul $\vec{p} = m\vec{v}$ este o mărime vectorială, ce caracterizează mișcarea corpurilor sau a corpusculilor și reflectă aspectul corpuscular al particulei (respectiv al electronului). Lungimea de undă (λ) este o mărime ce caracterizează aspectul ondulatoriu al particulei. Constanta lui Planck (h) este constanta de proporționalitate, care face legătura între cele două aspecte, corpuscular și ondulatoriu ale particulei (electronului); rezultă concluzia importantă că h nu este numai cuanta elementară de acțiune la schimbările de energie, ci reglementează și raportul dintre cele două imagini complementare, de undă și de corpuscul, ale particulelor (respectiv ale electronului). b) În exercițiul 1-6 s-a calculat $v_0 = 2,187 \times 10^6 \text{ ms}^{-1}$. Introducând în relația 1-51 se obține: $\lambda = 6,625 \times 10^{-34} / 9,109 \times 10^{-31} \times 2,187 \times 10^6 = 3,329 \times 10^{-10} \text{ m} = 0,333 \text{ nm}$. c) Realitatea undelor de Broglie a fost dovedită experimental de către Davisson și Germer (1927) pentru un fascicul de electroni de viteză moderată (raze catodice moi), care au prezentat fenomenele de difracție și interferență, adică însușiri tipice ondulatorii (fig. 56 a), asemănătoare cu difracția razelor X (fig. 56 b) care sînt unde electromagnetice. Rețelele de difracție au fost construite din foițe metalice (nichel, argint). d) Aplicînd relația (1-51) se află $\lambda = 6,625 \times 10^{-34} / (20,6022 \times 10^{26}) \times 800 = 0,249 \times 10^{-10} \text{ m}$. Nu, asemenea rețea cristalină nu există. Distanța internucleară minimă, existentă în rețeaua H_2 solid este de $0,37 \times 10^{-10} \text{ m}$.

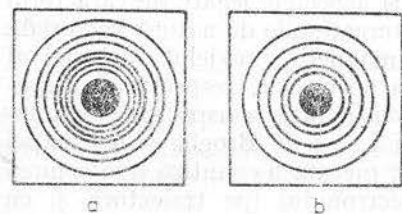


Fig. 56 Figurile de difracție și interferență pentru un fascicul de electroni sau raze catodice (a) și pentru radiațiile X (b) (ex. 1-45)

1-46. $\lambda = 6,625 \times 10^{-34} / 70 = 9,464 \times 10^{-32} \text{ m}$. Nu se poate demonstra experimental realitatea unei asemenea unde, deoarece nu se poate confecționa o rețea de difracție atât de fină.

1-47. Se aplică pentru toate cazurile relația lui de Broglie (1-15), în care raportul $h/m = 0,727 \times 10^{-3}$ rămîne constant. a) $\lambda = 0,727 \times 10^{-3} / 2 \times 10^3 = 0,364 \times 10^{-6} \text{ m}$, sau $0,364 \mu\text{m}$. b) $\lambda = 0,727 \times 10^{-3} / 0,98 \times 3 \times 10^8 = 0,247 \times 10^{-11} \text{ m}$, sau $2,47 \text{ pm}$. c) Aplicînd relația 1-19 se deduce viteza electronului (relația 1-21): $v = [2(E_x - E_0)/m]^{1/2} = [2 \times (18,5 - 13,6) \times 1,602 \times 10^{-19} / 9,109 \times 10^{-31}]^{1/2} = 1,313 \times 10^6 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ și $\lambda = 0,727 \times 10^{-3} / 1,313 \times 10^6 = 0,554 \times 10^{-9} \text{ m}$, sau $0,554 \text{ nm}$. d) $\lambda = h/mv_0Z = 0,727 \times 10^{-3} / 2,187 \times 10^6 \times 2 = 0,166 \times 10^{-9} \text{ m}$, sau $0,166 \text{ nm}$. e) $\lambda = hn/mv_0Z = 0,727 \times 10^{-3} \times 5 / 2,187 \times 10^6 \times 2 = 0,831 \times 10^{-9} \text{ m}$, sau $0,831 \text{ nm}$. f) $\lambda = hn/mv_0Z = 0,727 \times 10^{-3} \times 3 / 2,187 \times 10^6 \times 3 = 0,332 \times 10^{-9} \text{ m}$, sau $0,332 \text{ nm}$. Lungimea de undă asociată electronului în ionul hidrogenoid Li^{2+} este de trei ori mai mică decît în atomul de hidrogen.

1-48. Relația 1-52 se scrie pentru: $v = (2eU/m)^{1/2}$ și se înlocuiește în relația 1-51: $\lambda = h/(2emU)^{1/2}$ (relația 1-53). Făcînd înlocuirile, $\lambda = 6,625 \times 10^{-34} / (2 \times 1,602 \times 10^{-19} \times 9,109 \times 10^{-31} \times 1600)^{1/2} = 0,306 \times 10^{-10} \text{ m}$, sau $30,6 \text{ pm}$.

1-49. Se scrie ecuația lui L. de Broglie (1-51) pentru viteză. Pentru proton $v = h/\lambda_p m_p$, pentru neutron $v = h/\lambda_n m_n$; vitezele fiind egale $\lambda_n m_n = \lambda_p m_p$ și $m_n - m_p = m_p [(\lambda_p/\lambda_n) - 1]$. Înlocuind, se obține: $m_n - m_p = 1,6725 \times 10^{-27} [(1,325 \times 10^{-10} \times 2,27 \times 10^{18} / 2,9979 \times 10^8) - 1] = 5,4951 \times 10^{-30} \text{ kg}$, sau $3,3097 \times 10^{-3} \text{ u}$.

1-50. Fiind o undă staționară care se propagă pe un contur circular (fig. 57), așa cum este considerată orbita în teoria lui Bohr, conform electrodinamicii clasice, trebuie să se respecte condiția: $2\pi r = n\lambda$ (relația 1-54) în care n — număr întreg. Înlocuind pe λ din relația 1-51 se obține: $mvr = nh/2\pi$, adică relația de cuantificare dată de Bohr (1-5).

1-51. Aplicînd relația (1-11) se află $n_2 = [W_0/(W_0/n_1) - \Delta W]^{1/2}$ (1-55). Înlocuind se obține: $n_2 = [(13,6/(13,6 - 10,2))]^{1/2} = 2$. Aplicînd relația 1-51, rezultă $\lambda = hn/mv_0 = 6,625 \times 10^{-34} \times 2 / 9,109 \times 10^{-31} \times 2,187 \times 10^6 = 0,665 \text{ nm}$.

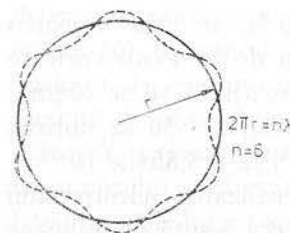


Fig. 57 Propagarea unei unde staționare pe un contur circular (ex. 1-50)

1-52. Relația 1-51 se scrie pentru $m = h/\lambda v$ și se înlocuiește $m = 6,62 \times 10^{-34} / 2,5 \times 10^{-11} \times 0,5 \times 10^3 = 5,30 \times 10^{-28}$ kg și $5,30 \times 10^{-28} \times 6,023 \times 10^{26} = 31,92 \approx 32$. Substanța este O_2 .

1-53. Aplicând relația 1-51, se află $\lambda = h/p = 6,625 \times 10^{-34} / 3,984 \times 10^{-24} = 1,663 \times 10^{-10}$ m = 0,166 nm. Apoi folosind relația 1-4 se află $Z = n p_n / p_0 = 3,984 \times 10^{-24} \times 4 / 1,992 \times 10^{-24} = 8$. Este ionul O^{7+} .

1-54. Se calculează energia cinetică a electronului expulzat: $E_c = mv^2/2$ (relația 1-8), în care v rezultă din relația 1-51: $v = h/m\lambda$. Înlocuind în relația 1-8 rezultă $E_c = h^2/2m\lambda^2 = (6,625 \times 10^{-34})^2 / 2 \times 9,109 \times 10^{-31} \times (0,369 \times 10^{-9})^2 = 17,69 \times 10^{-19}$ J. La aceasta se adaugă energia de ionizare a atomului de hidrogen excitat (relația 1-20), $E_i = 13,6/2^2 = 3,40$ eV, sau $5,45 \times 10^{-19}$ J. Aplicând relația 1-19 se află $E_{ex} = E_i + E_c = (17,69 + 5,45) \times 10^{-19} = 23,14 \times 10^{-19}$ J, sau 14,44 eV.

1-55. Pentru a determina ionul hidrogenoid, se poate scrie relația lui de Broglie (1-51) folosind pentru impuls relația lui Bohr (1-4). Înlocuind, se obține: $\lambda = hn/p_0 Z$, de unde $Z = hn/p_0 \lambda$. Înlocuind valorile constante, rezultă $Z \approx n$. Problema nu este determinată, ea admite un șir de soluții, astfel pentru $Z = 2$ (He^+), $n=2$; pentru $Z = 3$ (Li^{2+}), $n=3$; pentru $Z = 4$ (Be^{3+}), $n=4$ etc.

1-56. Primul postulat al lui Bohr se referă la faptul că în absența unui schimb de energie cu exteriorul ($\Delta W = 0$), atomul se află într-o stare energetică staționară un timp nelimitat ($\Delta\tau = \infty$). Acest postulat rezultă cu totul nesilit din relația de incertitudine scrisă pentru energie și timp (1-56) astfel: $\Delta\tau = h/2\pi \Delta W = \infty$ când $\Delta W = 0$.

1-57. Din relația 1-3 se știe că $v_0 = 2,187 \times 10^6$ m·s⁻¹. Abaterea de 1% este $\Delta v = 2,187 \times 10^4$ m·s⁻¹. Eroarea de determinare a impulsului: $\Delta p = m \Delta v = 9,109 \times 10^{-31} \times 2,187 \times 10^4 = 1,99 \times 10^{-26}$ kgm·s⁻¹. Eroarea în determinarea coordonatei spațiale se calculează din relația lui Heisenberg: $\Delta x \Delta p \approx h/4\pi \approx h/2$ (relația 1-55). Înlocuind, se obține: $\Delta x = 6,625 \times 10^{-34} / 4 \times 3,14 \times 1,99 \times 10^{-26} = 26,5 \times 10^{-10}$ m. Eroarea este de $26,5 \times 10^{-10} : 0,529 \times 10^{-10} = 50$ ori mai mare ca raza atomului de H. Prin urmare, electronul nu poate fi localizat.

1-58. Aplicând relația 1-56 pentru $\Delta\tau = 10^{-8}$ s, se află valoarea lui Δr din relația pentru ΔW , care se scrie în funcție de Δr . Pentru oricare stare excitată a atomului de hidrogen, aplicând relația 1-10 se obține: $\Delta W = -\Delta E_p/2 = -e^2/8\pi\epsilon_0 \Delta r_n$. Înlocuind în relația 1-56 se obține: $\Delta r_n = \Delta\tau e^2/2\epsilon_0 h$. Rezultă $\Delta r = 10^{-8} (1,602 \times 10^{-19})^2 / 2 \times 8,854 \times 10^{-12} \times 6,625 \times 10^{-34} = 0,0219$ m. Imprecizia în localizarea electronului în atom (care este de $0,0219/0,529 \times 10^{-10} \approx 10^8$, cca o sută de milioane

de ori mai mare decât raza atomului excitat) depinde numai de $\Delta\tau$ fiind independentă de natura speciei atomice (Z) și de nivelul care este luat în considerație (n).

1-59. Corespunzător lui $\lambda = 589$ nm, este $v = c/\lambda = 3 \times 10^8 / 5,89 \times 10^{-7} = 5,09 \times 10^{14}$ s⁻¹. Incertitudinea în frecvență este $\Delta v = 1/4 \pi \Delta\tau = 1/4 \times 3,14 \times 10^{-12} = 7,96 \times 10^{10}$ s⁻¹. Incertitudinea relativă în frecvență este $\Delta v/v = 7,96 \times 10^{10} / 5,09 \times 10^{14} = 1,56 \times 10^{-4}$, valoare egală în același timp cu incertitudinea relativă a lungimii de undă $\Delta\lambda/\lambda = 1,56 \times 10^{-4}$, de unde $\Delta\lambda = 1,56 \times 10^{-4} \times 5,89 \times 10^{-7} = 9,19 \times 10^{-11}$ m, sau 0,0919 nm.

1-60. Incertitudinea maximă în determinarea impulsului rezultă din relația 1-55: $\Delta p = h/4\pi \Delta x = 6,62 \times 10^{-19} / 4 \times 3,14 \times 10^{-7} = 5,26 \times 10^{-13}$ kgm·s⁻¹; masa bilei este $m = V\rho = 4\pi r^3 \rho/3 = 4 \times 3,14 \times (5 \times 10^{-3})^3 \times 7900/3 = 4,13 \times 10^{-3}$ kg; imprecizia în determinarea vitezei este $\Delta v = \Delta p/m = 5,26 \times 10^{-13} / 4,13 \times 10^{-3} \approx 1,27 \times 10^{-10}$; $\Delta v/v = 1,27 \times 10^{-11}$. Eroarea de determinare este cu cca 11 ordine mai mică decât mărimea măsurată, deci este neglijabilă. Incertitudinea în măsurarea vitezei pierzându-și semnificația la mișcarea corpurilor macroscopice.

C. Ecuația lui Schrödinger și noțiunea de orbital atomic

1-61. a) Pentru fiecare valoare a lui n se obțin n^2 soluții ale ecuației de undă (relația 1-32), fiecare soluție reprezentând o funcție de undă orbitală sau un orbital (funcție proprie monoelectronică). Totalitatea soluțiilor având aceeași valoare pentru n reprezintă un nivel de energie (dacă acest nivel este populat cu electroni formează o pătură sau un strat de electroni). b) Pentru $n=4$ se obțin $4^2 = 16$ soluții ale ecuațiilor de undă, care se deosebesc prin valorile numerelor cuantice secundar l și magnetic $m(l)$. Pentru $l=0$ (4s), Ψ_{400} ; pentru $l=1$ (4p), Ψ_{410} și $\Psi_{41 \pm 1}$; pentru $l=2$ (4d), Ψ_{420} , $\Psi_{42 \pm 1}$ și $\Psi_{42 \pm 2}$; pentru $l=3$ (4f), Ψ_{430} , $\Psi_{43 \pm 1}$, $\Psi_{43 \pm 2}$ și $\Psi_{43 \pm 3}$. c) Numărul cuantic n determină univoc energia totală (W) a electronului pe un orbital (relația 1-10) și ordinul degenerării orbitalilor în raport cu energia totală (ordinul degenerării totale sau degenerescența totală). În cazul de la punctul b, ordinul degenerării totale este 16. Totodată se determină valoarea parametrului radial r (distanța la nucleu) pentru care densitatea norului electronic este maximă. Tot de n depinde și numărul suprafețelor nodale interioare (S.N.L. = $n-1-l$) pe care le conține un orbital.

Tipurile de orbitali atomici în funcție de n , l și m și simbolurile lor (exercițiul 1-67)

n	l	m	Ψ_{nlm}	Simbolul orbitalului
1	0	0	Ψ_{100}	1s
2	0	0	Ψ_{200}	2s
	1	-1	Ψ_{21-1}	$2p_y$
	1	0	Ψ_{210}	$2p_z$
	1	1	Ψ_{211}	$2p_x$
3	0	0	Ψ_{300}	3s
	1	-1	Ψ_{31-1}	$3p_y$
	1	0	Ψ_{310}	$3p_z$
	1	1	$-\Psi_{311}$	$3p_x$
	2	-2	Ψ_{32-2}	$3d_{xy}$
	2	-1	Ψ_{32-1}	$3d_{yz}$
	2	0	Ψ_{320}	$3d_{z^2}$
	2	1	Ψ_{321}	$3d_{xz}$
	2	2	Ψ_{322}	$3d_{x^2-y^2}$
4	0	0	Ψ_{400}	4s
	1	-1	Ψ_{41-1}	$4p_y$
	1	0	Ψ_{410}	$4p_z$
	1	1	Ψ_{411}	$4p_x$
	2	-2	Ψ_{42-2}	$4d_{xy}$
	2	-1	Ψ_{42-1}	$4d_{yz}$
	2	0	Ψ_{420}	$4d_{z^2}$
	2	1	Ψ_{421}	$4d_{xz}$
	2	2	Ψ_{422}	$4d_{x^2-y^2}$
	3	-3	Ψ_{43-3}	$4f_{x(x^2-y^2)}$
	3	-2	Ψ_{43-2}	$4f_{y(x^2-x^2)}$
	3	-1	Ψ_{43-1}	$4f_{z(x^2-y^2)}$
	3	0	Ψ_{430}	$4f_{xyz(f)}$
	3	1	Ψ_{431}	$4f_{x^3}$
	3	2	Ψ_{432}	$4f_{y^3}$
	3	3	Ψ_{434}	$4f_{z^3}$

1-62. Numărul cuantic l determină forma orbitalului. Totalitatea orbitalilor dintr-un nivel, care au aceeași formă, respectiv aceeași valoare pentru l , formează un subnivel și electronii cu același moment cinetic orbital, determinat de l , $mvr = [l(l+1)]^{1/2} h/2\pi$ (relația 1-45), formează un substrat. Pentru fiecare valoare a lui l , există $2l+1$ soluții (relația 1-31). Pentru fiecare valoare a lui n rezultă n valori ale lui l , corespunzătoare celor n soluții pentru ecuația de undă în funcție de l . Pentru $n=1$, $l=0$ (1s sau Ψ_{100}); pentru $n=2$, $l=0$ (2s sau Ψ_{200}) și $l=1$ ($2p$ sau Ψ_{210} și $\Psi_{21\pm 1}$); pentru $n=3$, $l=0$ (3s sau Ψ_{300}); $l=1$ ($3p$ sau Ψ_{310} și $\Psi_{31\pm 1}$) și $l=2$ ($3d$ sau Ψ_{320} , $\Psi_{32\pm 1}$ și $\Psi_{32\pm 2}$); pentru $n=4$ vezi răspunsul de la exercițiul 1-61.

1-63. Pentru $l=0$, $2l+1=1$, subnivelul nu este degenerat. Pentru $l=1$, $2l+1=3$, degenerare de ordinul trei, sau orbitali triplu degenerați. Pentru $l=2$, $2l+1=5$, degenerare de ordinul cinci, sau orbitali de cinci ori degenerați. Pentru $l=3$, $2l+1=7$, degenerare de ordinul 7, sau orbitali de șapte ori degenerați. Pentru $l=4$, $2l+1=9$, degenerare de ordinul nouă. Pentru $l=5$, $2l+1=11$, degenerare de ordinul unsprezece. Fiecare termen degenerat reprezintă un orbital, care diferă prin valoarea numărului cuantic magnetic m , adică prin orientarea față de un sistem de axe de referință.

1-64. Cei șapte orbitali degenerați se scindează (despică) în câmp magnetic datorită orientării vectorului momentului magnetic orbital al electronului în raport cu direcția câmpului magnetic exterior (vezi și exercițiul 1-25). Orientările posibile sînt determinate de valorile numărului cuantic magnetic m (sau m_l), în funcție de l , în cazul dat, $m = \pm 3, \pm 2, \pm 1$ și 0. Fiecare valoare a lui m reprezintă un orbital. Orbitalii se notează $n\ell$ sau Ψ_{n30} , $\Psi_{n3\pm 1}$, $\Psi_{n3\pm 2}$ și $\Psi_{n3\pm 3}$.

1-65. În ecuația 1-57 se înlocuiește W cu $E_c = mv^2/2$, deoarece în groapa de potențial, E_p are valoare minimă și $W \approx E_c \approx (8\pi^2 m v^2 / h^2) (mv^2/2) = l(l+1)$ de unde $mvr = \hat{p}_t = [l(l+1)]^{1/2} h/2\pi$ (relația 1-45). Această relație diferă de cea dată de către Bohr și Sommerfeld: $mvr = \hat{p}_t = lh/2\pi$ (relația 1-21) prin termenul $[l(l+1)]^{1/2}$. La valori mari ale lui l , rezultatele celor două ecuații se apropie. La valori mici ale lui l , relația 1-45 este mai precisă.

1-66. Răspuns corect: A:b; B:b; C:b; D:b; E:c; F:c.

1-67. Tabelul 8.

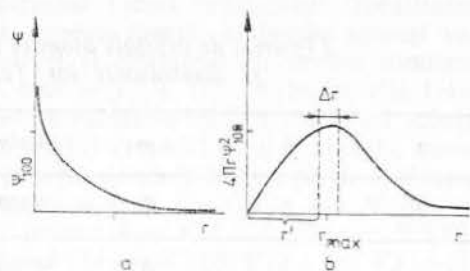
1-68. a, d, f.

1-69. a, b, e, f, h.

1-70. a) Conform principiului excluziunii a lui Pauli (exercițiul 1-32) rezultă că pe un orbital, caracterizat prin funcția de undă Ψ_{nlm} , pot exista cel mult doi electroni, care diferă prin momentul magnetic de spin ($s = \pm 1/2$), deci cei doi electroni sînt unul $\Psi_{nlm}(s)$ și unul $\Psi_{nlm}(-s)$. b) Aplicind relația 1-31 rezultă $2(2l+1)$ electroni, adică

$2l+1$ electroni cu $s = 1/2$ și $2l+1$ electroni cu $s = -1/2$. Din relația 1-32' rezultă $2n^2$ electroni dintre care n^2 electroni cu $s = 1/2$ și n^2 electroni cu $s = -1/2$, d) $2n_1^2 + 2n_2^2 + 2n_3^2 + \dots + 2n_i^2$ electroni, în care i — numărul de nivele din atom. e) $2n^2 = 2 \times 5^2 = 50$ electroni. f) $2 \times 1^2 + 2 \times 2^2 + 2 \times 3^2 = 28$ electroni. g) Aplicind relația 1-31' rezultă $2(2l+1) = 2(2 \times 4 + 1) = 18$ electroni.

Fig. 58 Dependența radială a funcției Ψ_{100} (a) și a densității de probabilitate radiale $4\pi r\Psi_{100}^2$ (ex. 1-73)



1-71. $1p_x^1, 2p_y^3, 2d_{xy}^2, 3d_{yz}^6, 5d_{yz}^3, 6p_z^3, 5d_{z^2}^4, 6s^3, 2d^7, 3f^4$.

1-72. b, f, i, j.

1-73. Densitatea de probabilitate se distribuie sferosimetric, deoarece nu există dependență de unghiurile θ și φ (funcția de undă variază numai dependent de parametrul radial r). Orbitalii sînt deci sferici, avînd nucleul în centru. Vezi fig. 58 a, b și fig. 59.

1-74. Dacă presupunem că am putea fotografia la anumite intervale de timp electronul în mișcarea sa în jurul nucleului și am suprapune apoi imaginile unele peste altele, s-ar obține, așa cum rezultă din figura 59, imaginea unui roi de puncte a cărui densitate crește de la nucleu spre exterior pînă atinge densitatea maximă într-o anumită zonă ($r + \Delta r$), pentru ca apoi să descrească din nou, cu cît distanța la nucleu crește. Această imagine seamănă cu un nor și este de fapt redarea plastică, sugestivă, a probabilității (P) de a găsi electronul în spațiul din jurul nucleului (relația 1-64). Deoarece zona care include cca 90% din P , inclusiv zona ca P maxim, se numește „orbital“, noțiunile de „nor electronic“, „nor de probabilitate“ și „orbital“ se confundă.

1-75. Expresiile funcțiilor de undă orbitale Ψ_{200}, Ψ_{300} etc. conțin diferențe de termeni. Diferențele de termeni duc la anularea funcției de undă Ψ pentru anumite valori finite ale parametrului radial r . Există

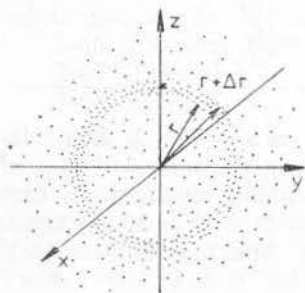


Fig. 59 Orbitalul sferic Ψ_{100} (1s) reprezentat în axe $OxOyOz$ (ex. 1-73)

deci o suprafață sferică pentru care Ψ se anulează și care este o suprafață nodală interioară, sau sferă nodală interioară (S.N.I.). Ea apare între două sfere vecine. În dreptul suprafețelor nodale funcția de undă își schimbă semnul.

1-76. a) De două ori: + și -; b) de trei ori: +, - și +; c) de n ori +, -, +, - ... (dacă n este par, semnul este negativ în exterior; dacă este impar, semnul, în exterior, este pozitiv).

1-77. Din relația 1-71 rezultă că sfera nodală apare cînd $2 - Zr/r_0 = 0$, adică $r = 2r_0/Z$; pentru H, ($Z = 1$), $r = 2r_0 = 2 \times 0,529 \times 10^{-10} = 1,058 \times 10^{-10}$ m. Pentru He^+ , $r = 2 \times 0,529 \times 10^{-10}/2 = 0,529 \times 10^{-10}$ m. Pentru Ψ_{200} , funcția de undă este pozitivă pentru toate valorile lui $r < 2r_0/Z$ și este negativă pentru valorile $r > 2r_0/Z$.

1-78. Fig. 60 a, b, c. Orbitalul 2s în comparație cu 1s este mai extins în spațiu ($r_2 > r_0$) și conține în interior o suprafață nodală sferică ($\Psi_{200} = 0$) la distanța de aproximativ 10^{-10} m (exercițiul 1-77). În dreptul S.N.I., Ψ își schimbă semnul, astfel încît în exterior orbitalul este negativ.

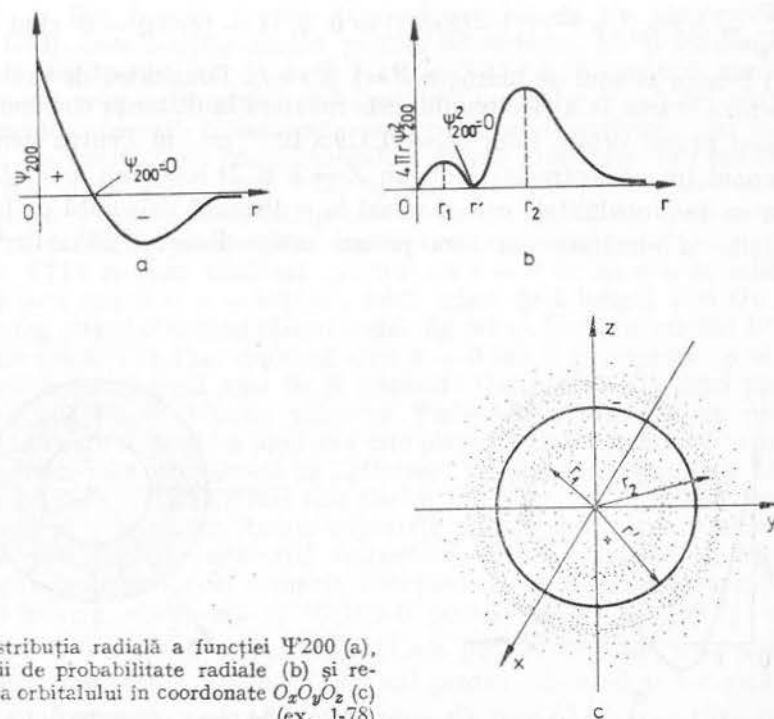


Fig. 60 Distribuția radială a funcției Ψ_{200} (a), a densității de probabilitate radiale (b) și reprezentarea orbitalului în coordonate $OxOyOz$ (c) (ex. 1-78)

Ca și Ψ_{100} , funcția de undă Ψ_{200} este independentă de unghiurile θ și φ . Energia electronului pe orbitalul $2s$ este mai mare decât pe $1s$, fiind determinată de $n = 2$.

1-79. a) Se anulează expresia $27 - (18Zr/r_0) + (2Z^2r^2/r_0) = 0$ (relația 1-72). Rezultă o ecuație de gradul doi pentru variabila r . Soluțiile ecuației dau $r_1 = 1,57r_0/Z$ și $r_2 = 7,43r_0/Z$. Pentru H, $r_1 = 0,83 \times 10^{-10}$ m și $r_2 = 3,92 \times 10^{-10}$ m. b) Pentru $\text{He}^+(Z = 2)$, $r_1 = 0,115 \times 10^{-10}$ m și $r_2 = 1,96 \times 10^{-10}$ m. c) Variația semnului funcției Ψ_{300} este dată în fig. 61 a și b.

1-80. La toți orbitalii de tip s (hidrogenoizi), funcțiile θ și φ se reduc la o constantă și, astfel, forma orbitalilor este determinată de funcția radială R și este sferică. În stare fundamentală, funcția proprie $1s$, sau Ψ_{100} , este dată de relația 1-70. Funcția de probabilitate, adică probabilitatea de a găsi electronul la o distanță de la nucleu cuprinsă între r și dr , se calculează cu relația $dP = \Psi_{100}^2 dV$ (relația 1-64), unde $dV = 4\pi r^2 dr$. Probabilitatea elementară rezultă din relația $dP = \Psi_{100}^2 dV = 4(Z/r_0)^3 r^2 e^{-2Zr/r_0} dr$. Se derivează dP în raport cu dr , $\frac{dP}{dr} = 8(Z/r_0)^3 r e^{-2Zr/r_0} [1 - (Zr/r_0)] = 0$ și $1 - (Zr/r_0) = 0$ când $Zr = r_0$.

a) Pentru atomul de hidrogen $Z=1$ și $r=r_0$. Densitatea de probabilitate pentru starea $1s$ a electronului este maximă la distanța corespunzătoare razei primei orbite Bohr ($r_0 = 0,529 \times 10^{-10}$ m). b) Pentru ionul hidrogenoid (monoelectronic) He^+ , cu $Z = 2$ și $2r = r_0$ sau $r = r_0/2$, densitatea de probabilitate este maximă la o distanță măsurată de la nucleu, egală cu jumătate din raza primei orbite Bohr: $0,265 \times 10^{-10}$ m.

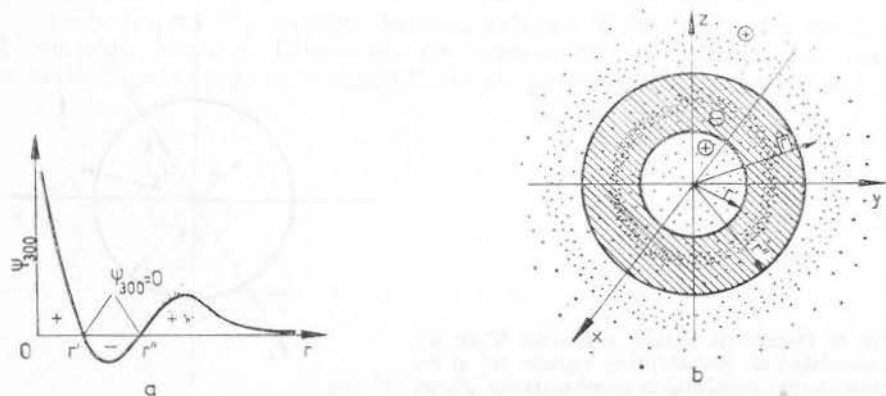


Fig. 61 Dependenta radiala a functiei Ψ_{300} (a) și forma orbitalului $3s$ (b) (ex. 1-79c)

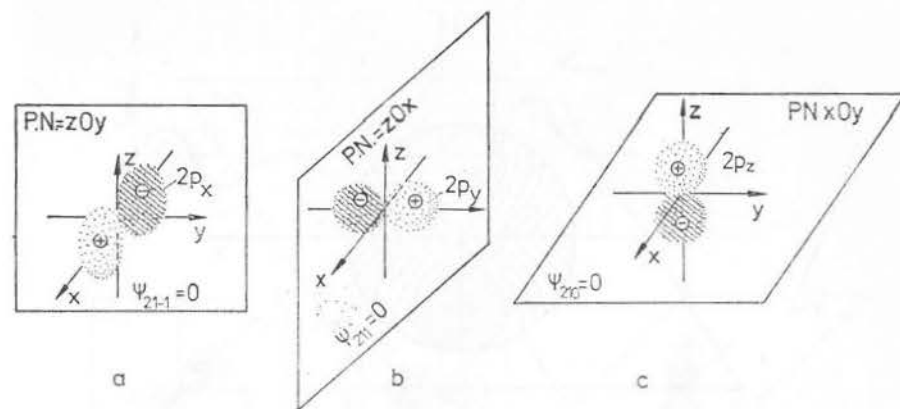


Fig. 62 Orbitalii bilobari $2p_x$ (a) $2p_y$ (b) și $2p_z$ (c) și planurile nodale corespunzătoare (ex. 1-81b)

1-81. a) Din funcția proprie monoelectronică de tip hidrogenoid (relația 1-73), care conține numai produs de termeni, nu și diferență, rezultă că cele trei funcții de undă Ψ_{210} și $\Psi_{21\pm 1}$ se anulează numai pentru $r = 0$, ceea ce înseamnă că în preajma nucleului densitatea norului electronic este nulă (corespunde unui plan nodal exterior, vezi mai departe), dar orbitalii nu conțin suprafețe nodale interioare. b) Conform relației 1-74, funcția de undă Ψ_{210} se mai anulează pentru $\cos \theta = 0$, adică pentru $\theta = \pi/2$, fiind independentă de φ (fig. 62 c), ceea ce înseamnă că planul xOy este plan nodal. Conform relației 1-75, funcția de undă Ψ_{211} se mai anulează pentru $\sin \theta = 0$ și $\cos \varphi = 0$, adică pentru $\theta = \pi$ sau 0 și $\varphi = \pi/2$ sau $3\pi/2$, adică de-a lungul axei Oy și respectiv Oz , planul zOy fiind planul nodal (fig. 62 a). Conform relației 1-76 funcția de undă Ψ_{21-1} se anulează când $\theta = 0$ sau π și respectiv $\varphi = \pi$ sau 0 , adică de-a lungul axei Oz și respectiv Ox , planul zOx fiind plan nodal (fig. 62 b). c) Fiecare valoarea $\Psi_{nlm} = 0$ reprezintă un nod, iar planul în care se produce anularea este planul nodal. Anularea funcției trigonometrice este echivalentă cu „gîtuirea” norului electronic (fig. 63), adică suprafețele nodale nu mai sînt sferice interioare, ci sînt exterioare, lăsînd nucleul dezecranat. Aceste suprafețe nodale sînt planuri nodale, orientate potrivit cu unghiurile respective pentru care se anulează mărimile trigonometrice. d) Semnele funcțiilor de undă sînt următoarele: $\Psi_{210} < 0$ pentru $\pi > \theta > \pi/2$ și $\Psi_{210} > 0$ pentru $0 \leq \theta < \pi/2$; $\Psi_{211} < 0$ pentru $\pi > \theta > 0$ și $\pi/2 < \varphi < 3\pi/2$ și $\Psi_{211} > 0$, pentru $\pi > \theta > 0$, $0 \leq \varphi \leq \pi/2$ și, de asemenea, $3\pi/2 < \varphi \leq 2\pi$; $\Psi_{21-1} < 0$ pentru $\pi > \theta > 0$ și $\pi < \varphi \leq 2\pi$, iar $\Psi_{21-1} > 0$ pentru $\pi > \theta > 0$ și $0 < \varphi < \pi$. d) Fig. 62 a, b, c. Cei trei

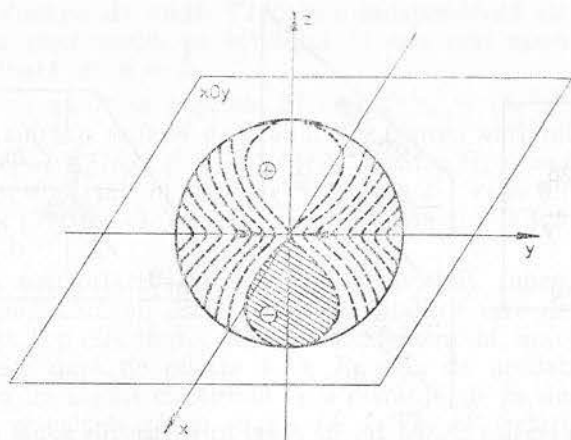


Fig. 63 Reprezentarea O.A. bilobar p_z ca provenind de la O.A. s prin „gîtuirea“ sa în P.N. xOy (ex. 1-81c)

orbitali sînt bilobari și diferă între ei prin orientarea lobilor în jurul nucleului și prin poziția planului nodal, determinate de valorile numărului cuantic magnetic $m = 0$ (Ψ_{210}) și $m = \pm 1$ ($\Psi_{21\pm 1}$).

1-82. a) Din relația 1-80 care conține atât produs, cât și diferență de termeni, rezultă că cele trei funcții de undă Ψ_{310} și $\Psi_{31\pm 1}$ se anulează atât pentru valoarea zero a parametrului radial r ($r = 0$) cât și pentru o anumită valoare finită a acestuia, care se poate determina pe cale analitică, anulînd expresia pentru funcția radială: $R(r) = 6 - (Zr/r_0) = 0$ și $r = 6r_0/Z$; pentru atomul de hidrogen, $Z = 1$ și $r = 3,17 \times 10^{-10}$ m. La această distanță de nucleu apare o suprafață nodală interioară (sferă nodală interioară) și semnul funcției de undă se schimbă în preajma valorii $6r_0/Z$. (Fig. 64 a și b). **b)** Conform relației 1-81, funcția de undă Ψ_{310} se mai anulează pentru $\cos \theta = 0$, adică pentru $\theta = \pi/2$, fiind independentă de φ (fig. 64 e), ceea ce înseamnă că planul xOy este plan nodal. Conform relației 1-82, funcția de undă Ψ_{311} se mai anulează pentru $\sin \theta = 0$ și $\cos \varphi = 0$, adică pentru $\theta = \pi$ sau 0 și $\varphi = \pi/2$ sau $3\pi/2$, adică de-a lungul axei Oy și respectiv Oz , planul determinat de acestea, planul zOy fiind plan nodal (fig. 64 c). Conform relației (1-83), funcția de undă Ψ_{31-1} se anulează cînd $\sin \theta = 0$ și $\sin \varphi = 0$, adică pentru valorile lui $\theta = 0$ sau π și ale lui $\varphi = 0$ sau respectiv π , adică de-a lungul axei Oz și respectiv Ox , planul zOx fiind plan nodal (fig. 64 d). **c)** Semnul funcției de undă este determinat de produsul dintre funcția radială $R(r)$ și funcțiile polară θ (θ) și azimutală Φ (φ), adică de funcția globală. Astfel, pentru orbitalul Ψ_{310} , semnul este negativ ($\Psi_{310} < 0$)

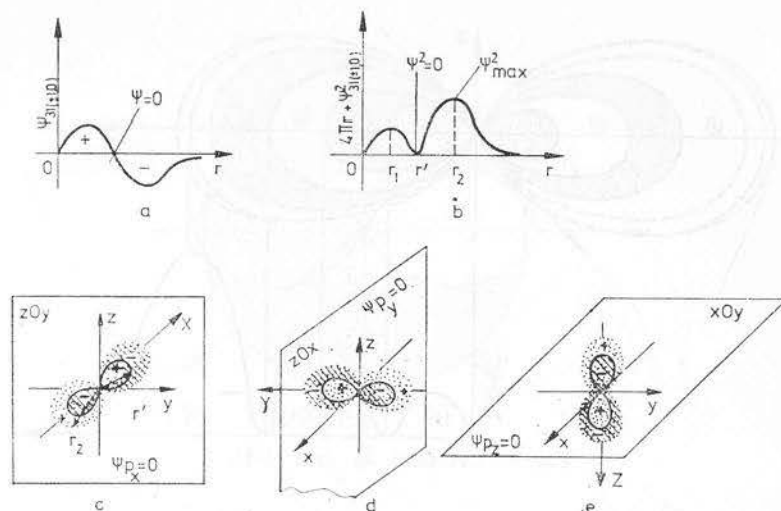


Fig. 64 Dependența radială a lui $\Psi_{31}(\pm 1, 0)$ (a) și a lui $4\pi r \Psi^2_{31}(\pm 1, 0)$ (b) și forma O.A. $3p$, cu P.N. corespunzătoare (ex. 1-82 a)

pentru $\pi \geq \theta > \pi/2$ și $r > 6r_0/Z$, precum și pentru $0 \leq \theta < \pi/2$ și $r < 6r_0/Z$ și este pozitivă ($\Psi_{310} > 0$) pentru $\pi \leq \theta > \pi/2$ și $r < 6r_0/Z$, precum și pentru $0 \leq \theta < \pi/2$ și $r > 6r_0/Z$. În mod asemănător se determină și semnul celorlalte două funcții, $\Psi_{31\pm 1}$, folosind datele din exercițiul 1-78, punctul d. În fig. 64 a și b se reprezintă variația lui Ψ_{310} și Ψ_{210} în funcție de r și variația produsului $4\pi r \Psi^2$ în funcție de r . În fig. 64 b, c și d este reprezentată forma orbitalilor $3p$.

1-83. Orbitalii $5p$ conțin $n-1-l$ suprafețe nodale interioare, respectiv $5-2=3$ sfere nodale interioare în fiecare lob, determinate de anularea parametrului radial și un plan nodal (exterior), determinat de anularea funcțiilor trigonometrice pentru anumite valori finite (inclusiv zero) ale unghiurilor polar θ și azimutal φ (vezi și exercițiul 1-79). În total există $2 \times 3 + 1 = 7$ suprafețe nodale și funcția de undă își schimbă semnul de $7 + 1 = 8$ ori (fig. 65).

1-84. Din diagramele cuprinse în fig. 66, reprezentînd funcțiile radiale de distribuție a densității electronice la diferite distanțe de nucleu, stabilite cu ajutorul funcțiilor radiale cuprinse în tabelul nr. 24, rezultă grafic că maximum densității de probabilitate al orbitalului $2s$, care este de aproximativ $3,7 r_0/Z = 3,7 \times 0,529 \times 10^{-10}/Z = 1,96 \times 10^{-10}/Z$ m, coincide cu maximum densității de probabilitate al orbitalilor $2p$, care este de aproximativ $3,8 r_0/Z = 3,8 \times 0,529 \times 10^{-10}/Z = 2,0 \times 10^{-10}/Z$ m. Pentru

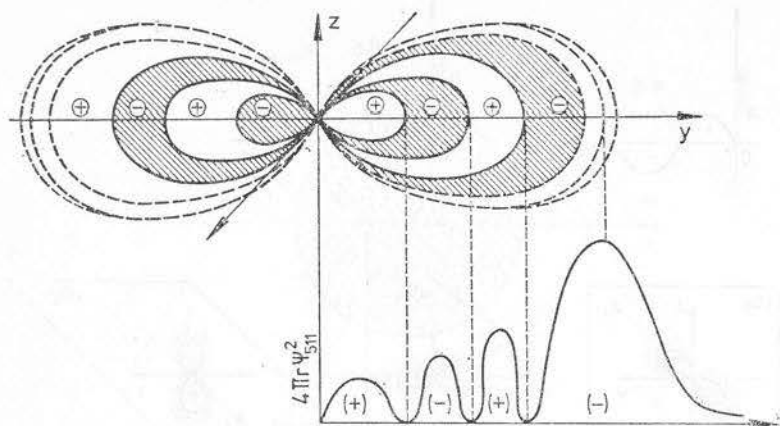


Fig. 65 Orbitalul 5p (ex. 1-83)

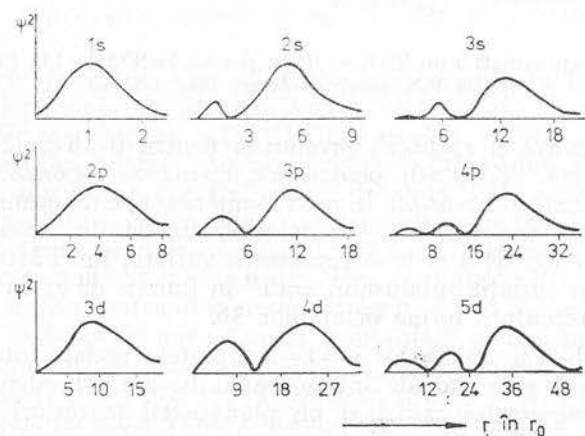


Fig. 66 Funcțiile radiale de distribuție a densității electronice la diferite distanțe de la nucleu pentru O.A. din nivelele $n=1-5$ (ex. 1-84)

orbitalul 3s, densitatea maximă se află la distanța de $12r_0/Z$, adică la $6,35 \times 10^{-10}/Z$ m, și, pentru orbitalul 3p, la distanța de aproximativ $11r_0/Z$, adică la $5,82 \times 10^{-10}/Z$ m. Se vede că la nivelul $n=2$, densitățile celor doi orbitali practic coincid, pe când la $n=3$ există un decalaj de $r_0 = 0,529 \times 10^{-10}/Z$ m, care descrește cu creșterea lui Z , ceea ce prezintă importanță în cazul formării legăturilor chimice prin suprapunerea sau contopirea funcțiilor de undă orbitale (capitolul II). Reprezentarea orbitalilor este dată în fig. 67 a și b.

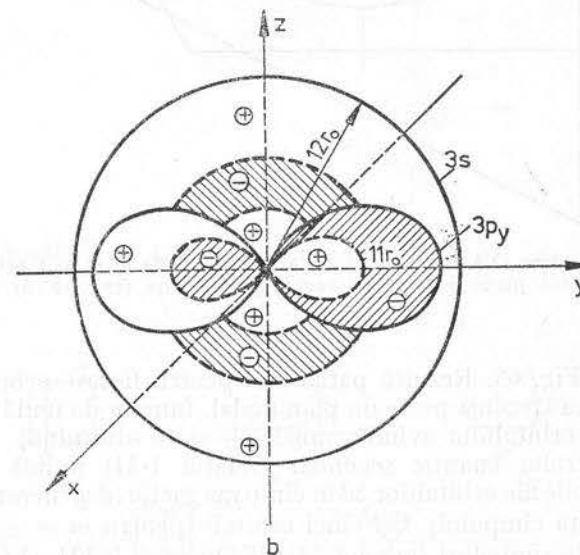
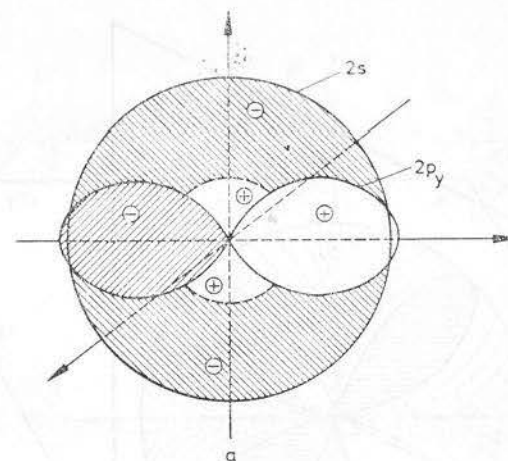


Fig. 67 Dimensiunile relative ale O.A. 2s și 2p_y (a) și ale O.A. 3s și 3p_y (b) (ex. 1-84)

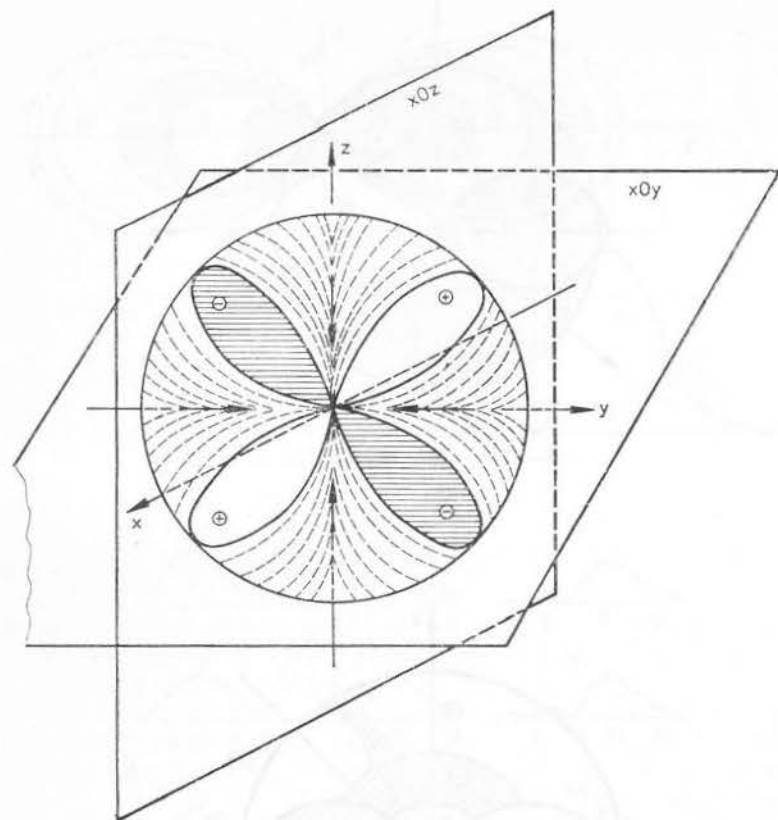


Fig. 68 Reprezentarea O.A. tetralobari d , ca provenind de la O.A. s prin „gîtuire” în două plane nodale reciproc perpendiculare (ex. 1-85 a)

1-85. a) Fig. 68. Rezultă patru lobi pentru fiecare orbital (orbitali tetralobari). La trecerea peste un plan nodal, funcția de undă își schimbă semnul (lobii orbitalului avînd semnele $+$ și $-$ alternînd). b) Multiplacitatea numărului cuantic secundar (relația 1-31) indică $2l + 1 = 5$ orientări posibile ale orbitalilor $3d$ în cîmp magnetic (degenerare de ordinul cinci în absența cîmpului). Cei cinci orbitali (pentru $m = \pm 2; \pm 1$ și 0) au următoarele simboluri (tabelul 24): Ψ_{320} (d_{z^2}), Ψ_{321} ($3d_{xz}$); Ψ_{32-1} ($3d_{yz}$); Ψ_{322} ($d_{x^2-y^2}$) și Ψ_{32-2} ($3d_{xy}$). c) Fig. 69 a, b, c. d) Fig. 69, d, e, f; e) Fig. 69 g. f) Fig. 70. g) Pentru orbitalii $3d$ funcția radială conține

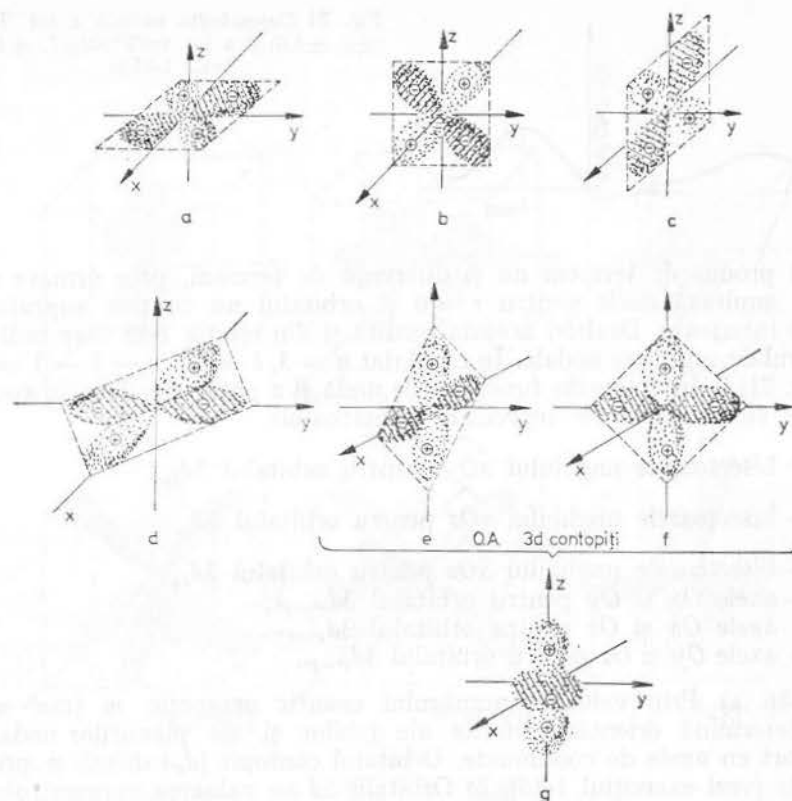


Fig. 69 Orbitali tetralobari d : d_z — cu lobii între axe (a, b, c); d_y — cu lobii dispuși pe axe (d, e, f) și orbitalul rezultat prin contopire (g) (ex. 1-85)

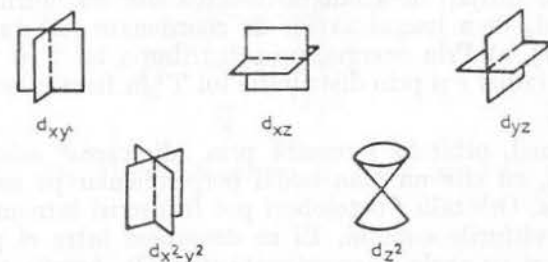


Fig. 70 Planurile nodale ale O.A. d (ex. 1-85 f)

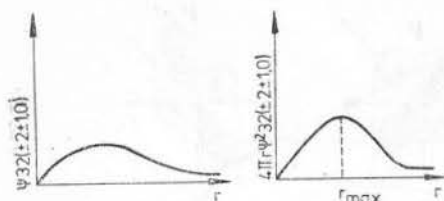


Fig. 71 Dependența radială a lui Ψ_{32} ($\pm 2, \pm 1, 0$) și a lui $4\pi r^2 \Psi_{32}^2(\pm 2, \pm 1, 0)$ (ex. 1-85 h)

numai produs de termeni nu și diferență de termeni, prin urmare ea nu se anulează decât pentru $r = 0$ și orbitalul nu conține suprafețe nodale interioare. Dealtfel aceasta rezultă și din relația 1-98 care indică numărul de suprafețe nodale. În cazul dat $n = 3, l = 2$ și $n - 2 - 1 = 0$. h) Fig. 71. i) În diagrama funcțiilor de undă și a pătratelor lor, (în coordonate sferice) axa Or reprezintă următoarele:

- bisectoarele unghiului $\widehat{xOy}$, pentru orbitalul $3d_{xy}$;
- bisectoarele unghiului $\widehat{yOz}$ pentru orbitalul $3d_{yz}$;
- bisectoarele unghiului $\widehat{xOz}$ pentru orbitalul $3d_{xz}$;
- axele Ox și Oy pentru orbitalul $3d_{x^2-y^2}$;
- axele Ox și Oz pentru orbitalul $3d_{x^2-y^2}$;
- axele Oy și Oz pentru orbitalul $3d_{x^2-y^2}$.

1-86. a) Prin valoarea numărului cuantic magnetic m (sau m_l) care determină orientări diferite ale lobilor și ale planurilor nodale în raport cu axele de coordonate. Orbitalul contopit (d_{z^2}) diferă și prin simetrie (vezi exercițiul 1-85). b) Orbitalii $5d$ au valoarea parametrului radial, pentru care $\Psi^2 = \text{maxim}$, mai mare decât orbitalii $3d$, de asemenea, orbitalii $5d$ conțin pe lângă planurile nodale exterioare și $5 - 2 - 1 = 2$ suprafețe nodale interioare (sfere nodale). c) Prin orientarea în raport cu axele de coordonate. În sistemul de axe rectangulare, orbitalii d_x sînt dirijați de-a lungul bisectoarelor unghiurilor drepte, pe cînd orbitalii d_y de-a lungul axelor de coordonate (orbitalul d_z diferă și prin simetrie). e) Prin energie, prin distribuția lui Ψ și Ψ^2 în funcție de parametrul radial r și prin distribuția lui Ψ^2 în fiecare lob (cu excepția orbitalului d_{z^2}).

1-87. Formal, orbitalii f rezultă prin „disecarea” celor patru lobi ai orbitalilor d , cu cîte un plan nodal perpendicular pe cele două P.N. ale orbitalilor d . Orbitalii f octolobari pot fi înscrisi într-un cub cu lobi orientati spre vîrfurile cubului. Ei se deosebesc între ei prin așezarea cubului în raport cu axele de coordonate (fig. 72). Aceștia sînt orbitalii f de simetrie cubică. Există, de asemenea, orbitali f care provin prin

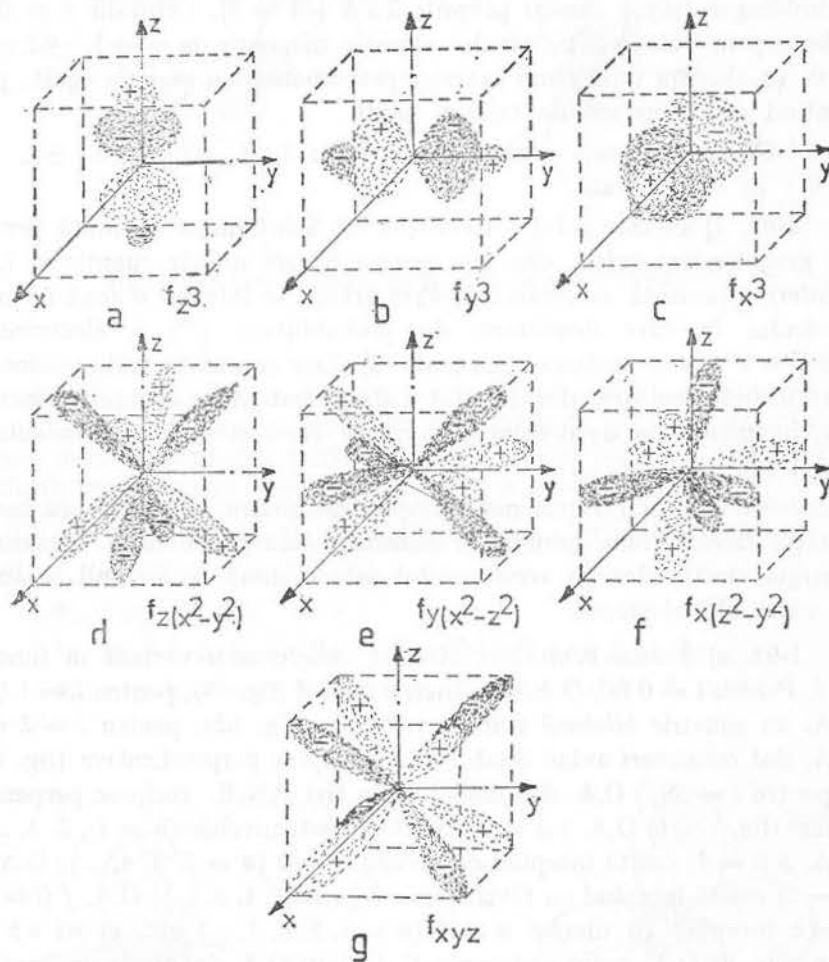


Fig. 72 Orbitali atomici $4f$ ($l = 3$) (ex. 1-87)

contopirea a câte doi orbitali f (fig. 72 a, b, c), deoarece față de un sistem de axe rectangulare orbitalii f ($l = 3$) pot avea nouă poziții, dintre care însă numai șapte independente, rezultate ca soluții ale ecuației lui Schrödinger (șapte funcții proprii: $2 \times 3 + 1 = 7$). Orbitalii f se deosebesc prin valoarea numărului cuantic magnetic $m = \pm 3, \pm 2, \pm 1$ și 0. În absența unui câmp exterior perturbator, au energia egală, prezentînd o degenerare de ordinul șapte.

1-88. În ordinea omisiunilor din text: 5; 4; ($\pm 4, \pm 3, \pm 2, \pm 1$ și 0); 9; 18; excitată.

1-89. 1) Fiecare soluție a ecuației lui Schrödinger obținută pentru un grup de trei valori, câte una pentru fiecare număr cuantic n, l, m (Ψ_{nlm}), reprezintă un orbital. 2) Prin orbital se înțelege o zonă în jurul nucleului în care densitatea de probabilitate (P) a electronului ($|\Psi|^2 = \Psi\Psi^*$) are valoarea maximă. 3) Este suprafața tridimensională care închide cca 90% din densitatea de probabilitate a norului electronic, inclusiv zona de densitate maximă (vezi și răspunsul la exercițiul 1-74).

1-90. Orbitalul $1s$ cel mai apropiat de nucleu, deoarece are configurația sferică, raza minimă și densitatea de probabilitate maximă. Energia electronilor pe acest orbital este minimă, ei nefiind ecranați de către alți electroni.

1-91. a) Forma orbitalilor atomici nedeformați variază în funcție de l . Pentru $l = 0$ (s), O.A. au simetrie sferică (fig. 59), pentru $l = 1$ (p), O.A. au simetrie bilobară avînd un P.N.E. (fig. 62), pentru $l = 2$ (d), O.A. sînt tetralobari avînd două P.N.E. reciproc perpendiculare (fig. 69) și pentru $l = 3$ (f) O.A. sînt octolobari cu trei P.N.E. reciproc perpendiculare (fig. 72). b) O.A. s ($l = 0$) există în toate nivelele ($n = 1, 2, 3, \dots$); O.A. p ($l = 1$) există începînd cu nivelul $n = 2$ ($n = 2, 3, 4, \dots$); O.A. d ($l = 2$) există începînd cu nivelul $n = 3$ ($n = 3, 4, 5, \dots$); O.A. f ($l = 3$) există începînd cu nivelul $n = 4$ ($n = 4, 5, 6, 7, \dots$) etc. c) ns, np, nd, nf, ng etc. d) O.A. s sînt nede generați. Ceilalți O.A. sînt triplu degenerați (O.A. p), de cinci ori degenerați (O.A. d), de șapte ori degenerați (O.A. f), de nouă ori degenerați (O.A. g) etc.

1-92. Răspuns corect: c.

1-93. Vezi fig. 73 a și b.

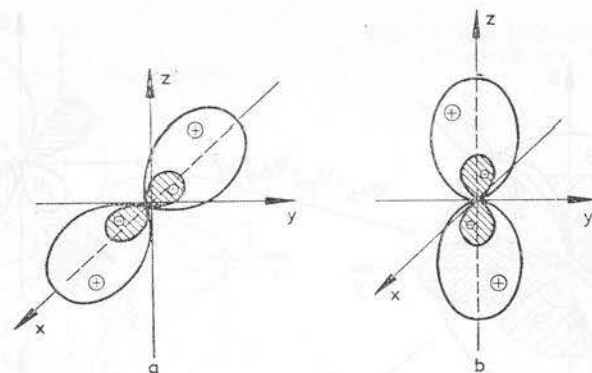


Fig. 73 Orbitalii hibridi sp_x (a) și sp_z (b), hibridizare diagonală (ex. 1-93)

1-94. a) Pentru ca trei orbitali hibridi sp^2 echivalenți (degenerați) să fie la distanță maximă unul față de celălalt în jurul nucleului, ei se găsesc într-un plan sub unghi de $360:3 = 120^\circ$ (fig. 74), dirijați spre vîrfurile unui triunghi echilateral. b) Patru orbitali hibridi sp^3 echivalenți, se orientează simetric la distanță maximă unul față de celălalt, dacă se îndreaptă spre vîrfurile unui tetraedru regulat. Unghiul solid este de $109^\circ 28'$ (fig. 75).

1-95. Vezi fig. 76.

1-96. a) $s + p_z + d_{z^2}$; b) O.H. sp^3d^2 ; c) $s - p_z + d_{z^2}$, fig. 77.

1-97. a și h — șase; b — șapte; c și i — patru; d, e și f — opt; g — doi.

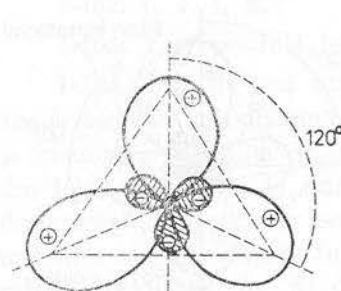


Fig. 74 O.H. sp^2 (hibridizare triunghiulară sau trigonală) (ex. 1-94 a)

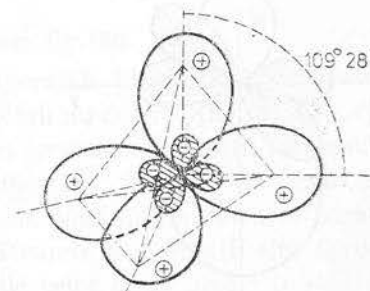


Fig. 75 O.H. sp^3 (hibridizare tetraedrică) (ex. 1-94 b)

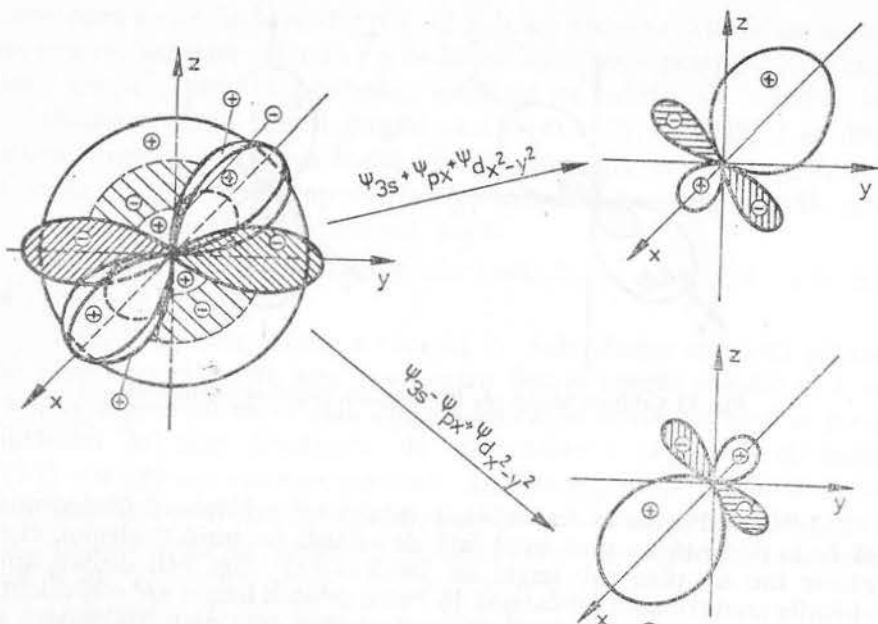


Fig. 76 Formarea O.H. sp^3d prin C.L.O.A. $3s$ cu $3p_x$ și $3d_{x^2-y^2}$ (ex. 1-95)

1-98. Fig. 78. În planul ecuatorial, unghiul dintre orbitali este de 120° . Între planul ecuatorial și cel polar, unghiul este de 90° . Este o hibridizare imperfectă, ea nu asigură echivalența tuturor orbitalilor, unghiurile fiind diferite.

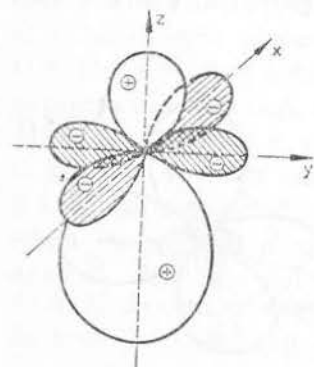


Fig. 77 O.H. sp^2d format prin C.L.O.A. $s - p_z + d_{z^2}$ (ex. 1-96 c)

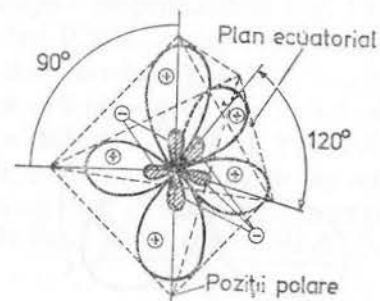


Fig. 78 Cinci O.H. sp^3d (ex. 1-98)

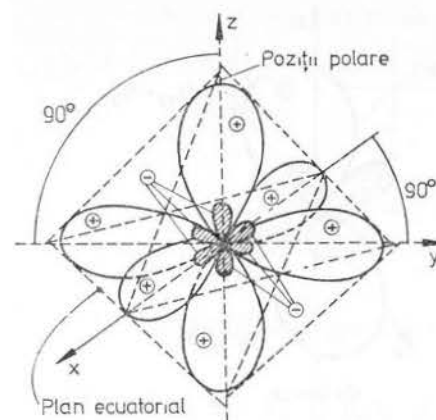


Fig. 79 Șase O.H. sp^3d^2 (hibridizare octaedrică (ex. 1-99 a)

1-99. a) Fig. 79. b) Toate unghiurile dintre orbitali sînt egale (90°). c) Orbitalii sînt echivalenți, prezentînd o degenerare de ordinul cinci. d) sp^3d^2 sau $n(sp^3d^2)$.

1-100. În nivelul L ($n = 2$) există numai un orbital $2s$ și trei orbitali $2p$ ($2p_x$, $2p_y$ și $2p_z$), astfel încît nu pot participa la hibridizare orbitalii d . Sînt eronate situațiile b, d, f și h.

1-101. Da, dacă diferențele dintre energiile și dintre densitățile electronice ale O.A. nu sînt prea mari. De exemplu, este posibilă hibridizarea orbitalilor $(n - 1)d$ cu ns și np . În schimb, hibridizările orbitalilor ns , np , nd cu $(n + 1)s$, $(n + 1)p$ și $(n + 1)d$ nu sînt posibile deoarece diferă zonele din jurul nucleului pentru care densitatea de probabilitate este maximă.

1-102. c, f, i, k.

1-103. Este posibilă formarea lor, vezi fig. 80.

1-104. Primele trei situații sînt nefavorabile hibridizării, deoarece zonele cu densitate maximă a celor doi orbitali nu coincid (fig. 81 a, b, c) și însumarea funcțiilor de undă nu duce la creșterea densității într-unul din lobi pozitivi și în unele cazuri, dimpotrivă, funcțiile de undă se diminuează reciproc. De asemenea, între cele două nivele valoarea parametrului radial r diferă. În schimb, următoarele trei situații sînt favorabile hibridizării (fig. 81 d, e, f), energiile celor două nivele $(n - 1)d$ și ns avînd valori apropiate și zonele de densitate maximă a celor două nivele fiind apropiate (fig. 81 b).

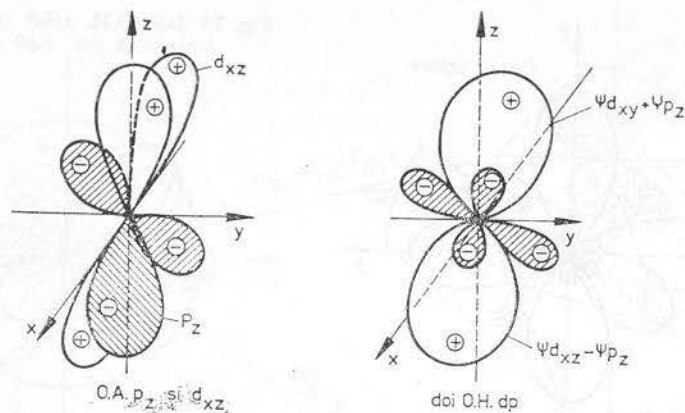


Fig. 80 C.L.O.A. p_z cu d_{xz} la formarea O.H. pd (ex. 1-103)

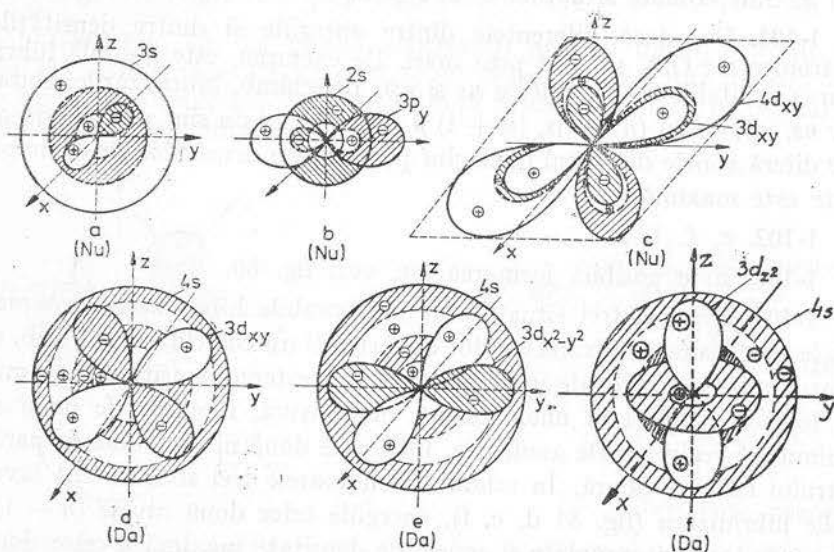


Fig. 81 Posibilitatea formării prin C.L.O.A. a unor O.H. (ex. 1-104)

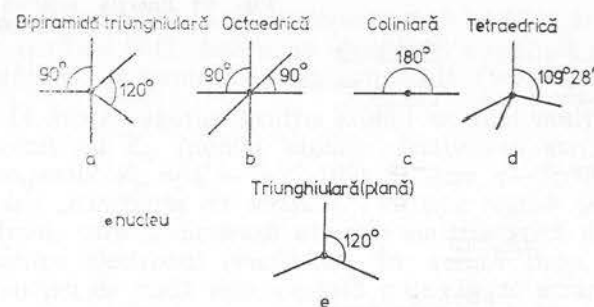


Fig. 82 Distribuția unor O.H. în jurul nucleului (ex. 1-105)

1-105. Vezi fig. 82 a, b, c, d, e.

1-106. Fig. 83. Sînt identice orientările orbitalilor pentru a și c, — bipiramidă triunghiulară.

1-107. Sînt eronate afirmațiile: a) dsp^2 — plan pătratică, sp^3 — tetraedrică; c) d^4s — piramidă pătratică, d^3sp — bipiramidă trigonală. e) afirmația contravine însăși ideii de bază a hibridizării, care constă în combinarea liniară a două sau mai multor funcții de undă orbitale, din care rezultă un număr egal (decî cel puțin doi) de orbitali hibridi.

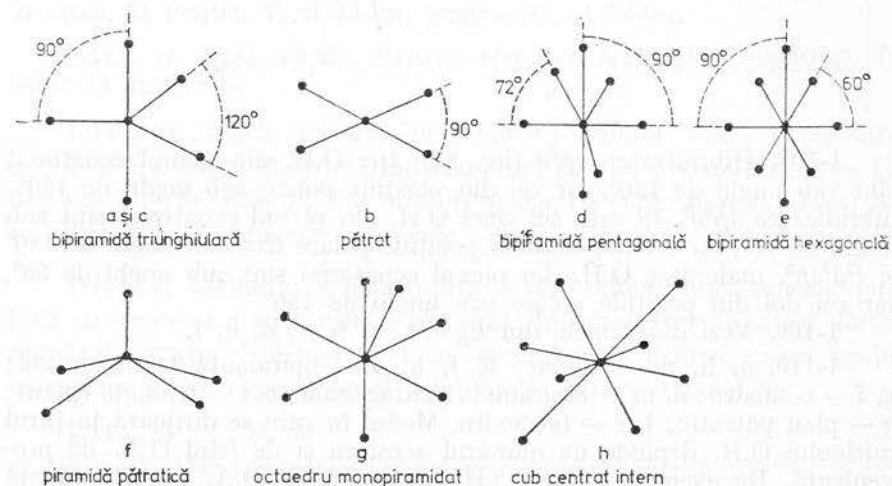
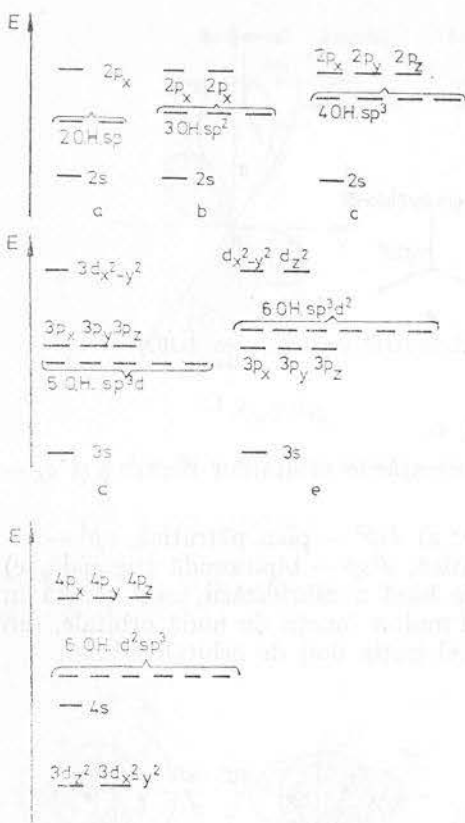


Fig. 83 Distribuția în jurul nucleului a O.H. (ex. 1-106)

Fig. 84 Energia relativă a O.A. și O.H. (ex. 1-109)



1-108. Hibridizarea sp^3d (fig. 83), trei O.H. din planul ecuatorial sînt sub unghi de 120° , iar cei din pozițiile polare sub unghi de 180° ; hibridizarea sp^3d^3 , în care cei cinci O.H. din planul ecuatorial sînt sub unghi de 72° , iar cei doi ocupînd pozițiile polare sînt sub unghi de 180° și $f^2d^3sp^2$, unde șase O.H. din planul ecuatorial sînt sub unghi de 60° , iar cei doi din pozițiile polare sub unghi de 180° .

1-109. Vezi diagramele din fig. 84, a, b, c, d, e, f.

1-110. a, h, n — colinar; b, j, k, o — bipiramidă triunghiulară; c, f — octaedru; d, m — bipiramidă pentagonală; e, i — triunghi (plan); g — plan pătratic; l, r — tetraedru. Modul în care se dirijează în jurul nucleului O.H. depinde de numărul acestora și de felul O.A. de proveniență. De exemplu, patru O.H. în funcție de O.A. de proveniență se dirijează fie tetraedric (l, r), fie plan pătratic (g, p). În cazul a doi O.H.

și a trei O.H., dirijarea în spațiu nu depinde de felul O.A. de proveniență. Dirijarea în spațiu a O.H. determină configurația spațială a moleculelor, deoarece legăturile se formează pe direcția O.H. (vezi Cap. II).

1-111. În toate cazurile pentru atomii cu mai mulți electroni Z trebuie înlocuit cu Z_{ef} (număr atomic efectiv sau sarcină nucleară efectivă), respectiv $Z_{ef} = Z - \sigma$ (1-109) în care σ — „coeficientul de ecranare”, sau „constanta de ecranare”, ce ține seamă de respingerile dintre electroni, care diminuează atracția electrostatică a sarcinii nucleare Z pentru electronul considerat. În același timp, componenta radială a funcției de undă este afectată prin efectul ecranării, ceea ce are ca urmare o modificare a extinderii lobilor orbitalilor. De aceea se cere înlocuirea numărului cuantic principal n printr-un „număr cuantic principal efectiv” n_{ef} , care în loc de numere întregi 1, 2, 3, 4, ... ia și valori fracționare 1; 2; 3; 3,7; 4; 4,2. De exemplu, ecuația funcției de undă Ψ_{100} capătă forma: $\Psi_{100} = 1/\pi^{1/2} (Z_{ef}/r_0)^{3/2} e^{-Z_{ef}r/r_0}$ (relația 1-100'). În cazul funcțiilor pentru $n > 3$ se introduc corecții și pentru n_{ef} .

D. Repartiția electronilor în învelișul atomilor plurielectronici și configurația electronică a atomilor

1-112. a) Electronul distinctiv deosebește un atom de predecesorul său din sistemul periodic, ceilalți electroni fiind distribuiți identic în atom. b) Pentru V, al 23-lea, pentru Hf, al 72-lea.

1-113. 1s, 2(sp), 3(sp d), 4(sp d f), 5(sp d f g), 6(sp d f g h), 7(sp d f g h i). În total 28 subnivele.

1-114. Se aplică formula lui Rydberg (relația 1-32') după care numărul maxim de electroni dintr-un strat este $2n^2$. Astfel: 2e ($n = 1$), 8e ($n = 2$), 18e ($n = 3$), 32e ($n = 4$) și 50e ($n = 5$). În total 110e. Ar fi suficiente cinci nivele energetice.

1-115. a) Conform regulii sumei ($n + l$) — minim, succesiunea populării cu electroni a subnivelelor urmează șirul crescător al sumei dintre numărul cuantic principal n și cel secundar l . Pentru valori egale, se recurge la șirul crescător al valorilor lui n (vezi tabelul 9).

1-116. a) 18; b) 6d;

c) $1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 (5d)^1 4f^{14} 5d^{10} 6p^6 7s^2 (6d^1) 5f^{14} 6d^3$.

1-117. Vezi fig. 85 a și b.

Succesiunea populării cu electroni a subnivelelor din atomi. Regula „sumei $(n+l)$ minimă” (exercițiul 1-115)

Nr. crt.	
1.	Succesiunea subnivelelor, dictată de șirul crescător al valorilor lui n $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^6 7s^2 5f^{14} 6d^{10} 7p^6 \dots$
2.	Valorile sumei $n+l$ $1, 2, 3, 3, 4, 5, 4, 5, 6, 7, 5, 6, 7, 8, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 7$
3.	Succesiunea populării cu electroni a subnivelelor $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^6 7s^2 5f^{14} 6d^{10} 7p^6$
4.	Valoarea sumei $n+l$ $1, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 5, 6, 6, 6, 7, 7, 7, 7, 8, 8, 8, 8, \dots$

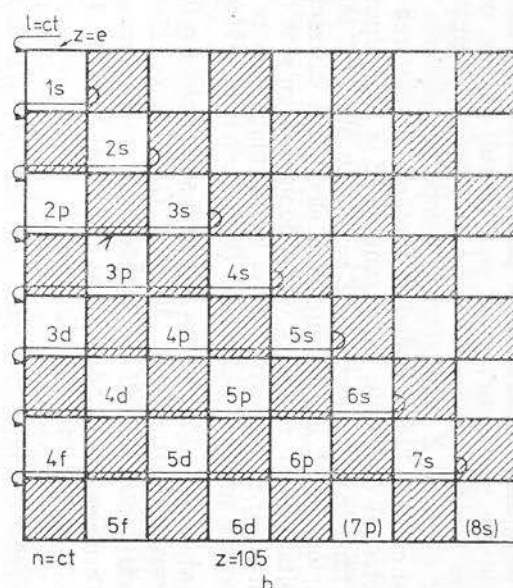
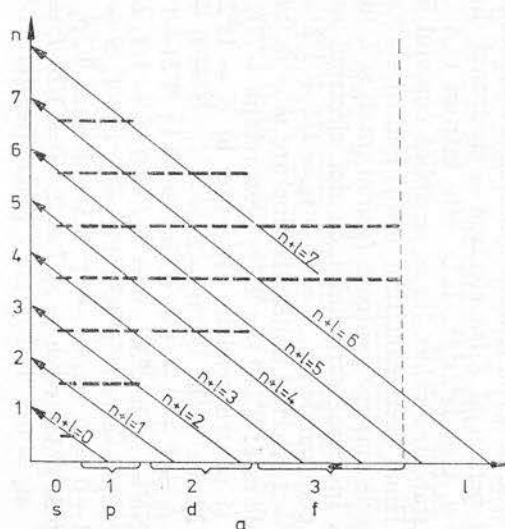


Fig. 85 Succesiunea populării cu electroni a O.A. stabilită grafic folosind regula „sumei $(n+l)$ minime” (a); folosind schema lui Goldschmidt (b) (ex. 1-117)

1-118. a) Reprezintă valorile lui Z pentru care încep să se completeze noile subnivele și anume: cu $Z = 5$ (borul) începe completarea subnivelului $l = 1$ ($2p$); cu $Z = 21$ (scandiu) începe completarea subnivelului $l = 2$ ($3d$); cu $Z = 58$ (ceriu) începe completarea subnivelului $l = 3$ ($4f$) și cu $Z = 124$ ar trebui să înceapă completarea subnivelului $5g$. b) Electronul distinctiv al lantanului ($Z = 57$) neputînd ocupa un orbital $4f$, fiind înaintea ceriului ($Z = 58$), se plasează într-un orbital $5d$. La fel, omologul său actiniu are electronul distinctiv într-un orbital $6d$, orbitalii $5d$ și, respectiv $6d$ se populează cu cîte un electron înainte ca orbitalii $4f$ și, respectiv, $5f$ să fie populați, ceea ce reprezintă abateri de la regula sumei $n + l$ minim (vezi exercițiul 1-116).

1-120. În ordinea dată: $5d$; $4p$; $5p$; $6p$; $5p$; $4s$; $4d$; $4f$; $5p$; $4s$; $4p$; $3p$; $6s$; $3d$; $4d$; $5f$; $4s$; $5d$; $6d$.

1-122. Folosind simbolurile subnivelelor și superscriindu-le numărul electronilor admiși se obține pentru $Z = 75$ următoarea succesiune de populare cu electroni a subnivelelor: $1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 (5d^1) 4f^{14} 5d^5$. Este reniul. Electronul distinctiv se află într-un orbital $5d$.

$= 1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6 4s^2 p^6$; $n = 4$, $l = 1$, $S = 0$, $L = \sum_6 l_i = 1 + 0 - 1 +$
 $+ 1 + 0 - 1 = 0$, $m_6 = 1$; $\Psi 411$ sau $\Psi 4p_x$ (prin analogie cu 1-86).
 g) $Sr = 1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6 3d^{10} 4s^2 p^6 5s^2$; $n = 5$, $l = 0$, $m_2 = 0$; $\Psi 500$, $\Psi 5s$ (prin
 analogie cu 1-72). h) $I = 1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6 d^{10} 4s^2 p^6 d^{10} 5s^2 p^5$; $n = 5$, $l = 1$,
 $S = 1/2$, $L = l_5 = 0$, $m_5 = 0$; $\Psi 510$ sau $\Psi 5p_z$ (prin analogie cu
 1-84); i) $La = 1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6 3d^{10} 4s^2 p^6 d^{10} 5s^2 p^6 d^{16} s^2$ (vezi exercițiul 1-118 b),
 $n = 5$, $l = 2$, $S = 1/2$, $L = l_1 = 2$; $\Psi 522$ sau $\Psi 5d_{x^2-y^2}$ (prin analogie cu
 relația 1-96). j) $Ce = 1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6 d^{10} 4s^2 p^6 d^{10} f^2 5s^2 p^6 6s^2$, $n = 2$, $l = 3$,
 $L = l_1 + l_2 = 3 + 2 = 5$, $m_2 = 2$, $\Psi 432$ sau $\Psi 4f$.

1-125. a) Orbitalii sferici *ns*. b) Conferă atomului o simetrie sferică, foarte stabilă. c) H și He (perioada I); Li, Na, K, Rb, Cs, Fr (ns^1 , grupa I principală); Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra (ns^2 , grupa a II-a principală); Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn ($4s^{1,2}$ — elementele $3d$); Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Ag, Cd ($5s^{1,2}$ — elementele $4d$); La, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Au, Hg ($6s^{1,2}$ — elementele $5d$); Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu ($6s^2$ — elementele $4f$); Th, Pa, U, Np ($7s^2$ — elementele $6d^{1,2}$); Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, Lw ($7s^2$ — elementele $5f$); Ac și Ku (Rf); în total 72 din 104 elemente considerate, respectiv, mai puțin elementele blocului *p* la care se adaugă Pd și Pt.

1-127. În ordinea omisiunilor din text: 21, Sc; 58, Ce; 57, La; 91, Pa; 89, Ac. Configurația electronică a elementului $Z = 105$ este: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 6p^6 5d^3 7s^2$. Comparați cu exercițiul 1-115 și tabelul 6 în care se dă succesiunea populării cu electroni a orbitalilor. Orbitalii $(n-1)d$ și $(n-2)f$ devin aici orbitali interiori, fiind ecranati în exterior de către electronii ns în cazul orbitalilor $(n-1)d$ și de către electronii $(n-1)d$ și ns în cazul orbitalilor $(n-2)f$.

1-129. Comparați cu configurațiile din anexa 2.

1-130. a) C și Si; b) V; c) Nd; d) Se și Te; e) Yb și No; f) Mn și Tc; g) Pd; h) Ga și In; i) Hf și Ku; j) H, Li, Na, K, Rb, Cs, Fr; k) Br și I; l) Ne și Ar.

1-132. a) $2p_z^2$; F. b) $6d_{x^2-y^2}^1$; La. c) $4d_{x^2}^1$; V. d) $3p_y^1$; Al. e) $5p_z^1$; Sn. f) $4d_{x^2-y^2}^2$; Fe. g) $4d_{yz}^2$; Co.

1-133. a) $\text{Fe}^{2+} = [\text{Ar}] 3d^6 \xrightarrow{-e} \text{Fe}^{3+} = [\text{Ar}] 3d^5$ (oxidare); $n = 4$; $l = 0$; $m = 0$; 4s b) $\text{I} = [\text{Kr}] 4d^{10}5s^2p^5 \xrightarrow{-3e} \text{I}^{3+} = [\text{Kr}] 4d^{10}5s^2p^2$ (oxidare); $n = 5$; $l = 1$; $m = 0$; 5p; c) $\text{I} \xrightarrow{+e} \text{I}^- = [\text{Xe}]$ (reducere); $n = 5$; $l = 1$; $m = 1$; 5p; d) $\text{Mn} = [\text{Ar}] 3d^54s^2 \xrightarrow{-2e} \text{Mn}^{2+} = [\text{Ar}] 3d^5$ (oxidare); $n = 4$; $l = 0$; $m = 0$; 4s e) $\text{S} = [\text{Ar}] 3s^2p^4 \xrightarrow{+2e} \text{S}^{2-} = [\text{Ar}]$ (reducere); $n = 3$; $l = 1$; $m = 0$; 3p; f) $\text{Co} = [\text{Ar}] 3d^74s^2 \xrightarrow{-2e} \text{Co}^{2+} = [\text{Ar}] 3d^7$; $n = 4$; $l = 0$; $m = 0$; 4s.

1-134. a) Elementele perioadei întâi completează nivelul $n = 1$ (K) care are un singur orbital, deci admite conform principiului excluziunii a lui Pauli numai doi electroni distinctivi. b) Urmărind succesiunea populării cu electroni a subnivelurilor (exercițiul 1-115) se vede că după ultimul element din perioada a cincea Xe, care are configurația exterioară $5s^2p^6$, pentru a dobîndi o configurație exterioară similară, $6s^2p^6$, la Rn — ultimul element din perioada a șasea —, trebuie să se populeze cu electroni, succesiv, orbitalii: 6s, 4f, 5d și 6p, deci între Xe și Rn trebuie să se populeze 16 orbitali care admit 32 electroni distinctivi, de la tot atâtea elemente care formează perioada a șasea.

1-135. Se aplică relația lui Rydberg (1-32). Pentru valorile lui n cuprinse între 1 și 6 se obțin: $1 + 2^2 + 3^2 + 4^2 + 5^2 + 6^2 = 91$ orbitali. Pentru $Z = 84$, configurația electronică este $\text{Po} = [\text{Xe}] 4f^{14}5d^{10}6s^2p^4$. Se populează cu unul sau doi electroni un număr de 43 orbitali. Rămîn liberi $91 - 43 = 48$ orbitali (vezi și exercițiul 1-115).

1-136. a) Configurația clorului, $Z = 17$, $\text{Cl} = [\text{Ne}] 3s^2p^5$; numărul orbitalilor liberi: $5(3d)$; b) configurația reniului $Z = 75$, $\text{Re} = [\text{Xe}] 4f^{14}5d^56s^2$; orbitali liberi: $7(5f) + 9(5g) + 3(6p) + 5(6d) + 7(6f) + 9(6g) + 11(6h) = 51$.

1-137. Numerele magice de electroni sînt: 2 (He), 10 (Ne), 18 (Ar), 36 (Kr), 54 (Xe), 86 (Rn), 118 etc. Structurile corespunzătoare se numesc „argonide”: (iar elementele „argonide”) de la grecescul „a” — negație, „ergon” — lucru, terminația „id” a fost adăugată pentru a preveni confuziile cu elementul argon. Vezi anexa 2.

1-138. I) a) $\text{V} = [\text{Ar}] \underbrace{\uparrow \uparrow \uparrow}_{3d} \underbrace{\uparrow \downarrow}_{4s}$ (3e necuplați); b) $\text{Fe} = [\text{Ar}] \underbrace{\uparrow \downarrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow}_{3d} \underbrace{\uparrow \downarrow}_{4s}$ (4 e necuplați); c) $\text{Co} = [\text{Ar}] \underbrace{\uparrow \downarrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow}_{3d} \underbrace{\uparrow \downarrow}_{4s}$ (3 e necuplați); d) $\text{Ga} = [\text{Ar}] 3d^{10} \underbrace{\uparrow \downarrow}_{4s} \underbrace{\uparrow}_{4p}$ (1 e necuplat); e) $\text{Gd} = [\text{Xe}] \underbrace{\uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow}_{4f} \underbrace{\uparrow \downarrow}_{5d} \underbrace{\uparrow \downarrow}_{6s}$ (8 e necuplați); f) $\text{Re} =$

$[\text{Xe}] 4f^{14} \underbrace{\uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow}_{5d} \underbrace{\uparrow \downarrow}_{6s} \underbrace{\uparrow \uparrow \uparrow}_{6p}$ (5e necuplați); g) $\text{Pb} = [\text{Xe}] 4f^{14}5d^{10} \underbrace{\uparrow \downarrow}_{6s} \underbrace{\uparrow \uparrow \uparrow}_{6p}$ (2 e necuplați); h) $\text{P} = [\text{Ne}] \underbrace{\uparrow \downarrow}_{3s} \underbrace{\uparrow \uparrow \uparrow}_{3p}$ (3 e necuplați); i) $\text{Se} = [\text{Ar}] 3d^{10} \underbrace{\uparrow \downarrow}_{4s} \underbrace{\uparrow \downarrow \uparrow \uparrow}_{4p}$ (2e necuplați). II) a) Fe^{3+} (5e); b) la fel (cîte 1e); c) Pd^{2+} (2e); d) la fel (nici un e necuplat); e) Sb (3e).

1-139. În starea fundamentală a acestor elemente se produce tranziția unui electron din subnivelul exterior ns în subnivelul interior $(n-1)d$, cu excepția Pd unde are loc tranziția a doi electroni. Regulile empirice ale lui Hund (vezi exercițiul 1-40) explică această anomalie prin stabilitatea mare pe care o dobîndește stratul de valență și deci atomul, prin semioocuparea unui subnivel (adică ocuparea fiecărui orbital cu cîte un electron cu spin paralel, multiplicitatea de spin fiind astfel maximă) ca în cazul Cr sau Mo, sau prin stabilitatea maximă pe care o dobîndește atomul la completa ocupare cu cîte o pereche de electroni a fiecărui orbital din subnivelul respectiv, ca în cazul Cu, Pt, Ag, Pd, Au, ceea ce se realizează prin tranziția electronilor din ns în $(n-1)d$. Configurațiile exterioare respective cu exemplele suplimentare cerute în enunț sînt: a) Cr și Mo = $[\text{G.i.}] (n-1)d^5ns^1$ în loc de $[\text{G.i.}] (n-1)d^4ns^2$; b) Cu, Ag = $[\text{G.i.}] (n-1)d^{10}ns^1$ și Au = $[\text{Xe}] 4f^{14}5d^{10}6s^1$ în loc de $[\text{G.i.}] (n-1)d^9ns^2$; c) Gd = $[\text{Xe}] 4f^75d^16s^2$ în loc de $[\text{Xe}] 4f^86s^2$; d) Pd = $[\text{Kr}] 4d^{10}5s^0$ în loc de $[\text{Kr}] 4d^85s^2$; e) Cm = $[\text{Rn}] 5f^76d^17s^2$ în loc de $[\text{Rn}] 5f^87s^2$. Cu $[\text{G.i.}]$ s-a notat simbolul gazului inert corespunzător.

1-140. Vezi tabelul 10.

1-141. Se aplică regulile lui Hund (vezi exercițiul 1-40). a) Configurația d^8 are patru electroni necuplați cu spin paralel, $S = 2$ și $2S + 1 = 5$. Valoarea lui L este maximă cînd cei patru electroni ocupă orbitali cu $m = 2, 1, 0$ și -1 , $L = 2 + 1 + 0 - 1 = 2$. Perechea de electroni se află deci în orbitalul cu $m = -2$ care conform relației 1-92 este un orbital d_{xy} . Exemple: Fe și Os. b) Urmărind raționamentul de la punctul a, pentru configurația d^7 , care are două perechi de electroni, trebuie găsit, cu regulile lui Hund, cel de al doilea orbital, ocupat cu cea de-a doua pereche. Valoarea lui $S = 3/2$ și $2S + 1 = 4$. Valoarea lui L este maximă cînd orbitalii ocupați cu un singur electron au $m = 2, 1$ și 0 și $L = 2 + 1 + 0 = 3$. Orbitalii ocupați cu perechi de electroni sînt cei cu $m = -2$ și $m = -1$, adică d_{xy} și d_{yz} (relația 1-90). De exemplu Co, Ru, Ir. c) Pentru configurația d^8 există trei orbitali ocupați cu perechi de electroni și doi orbitali cu cîte un electron cu spin paralel, $S = 1$ și $2S + 1 = 3$. Pentru ca L să fie maxim, electronii necuplați sînt pe orbitalii cu $m = 2$ și 1 , astfel $L = 3$. Perechile de electroni sînt dispuse în orbitalii cu $m = -2$ (d_{xy}), $m = -1$ (d_{yz}) și $m = 0$ (d_{xz}) (relația 1-88).

Popularea cu electroni a subnivelului 3d
(exercițiul 1-140)

Elementul	Simbolul de gaz inert al „miezului atomic“	Structura stratului de valență 3d 4s	Observații
Sc	[Ar]	↑ ↓	
Ti	„	↑ ↑ ↓	
V	„	↑ ↑ ↑ ↓	
Cr	„	↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑	Stări de stabilitate mare $2s + 1 = \text{maxim}$ (semocupare)
Mn	„	↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↓	
Fe	„	↓ ↑ ↑ ↑ ↑ ↓	
Co	„	↓ ↓ ↑ ↑ ↑ ↓	
Ni	„	↓ ↓ ↓ ↑ ↑ ↓	
Cu	„	↓ ↓ ↓ ↓ ↓ ↑	
Zn	„	↓ ↓ ↓ ↓ ↓ ↓	Stare de stabilitate maximă

De exemplu Ni, Rh. d) Pentru configurația d^9 , $S = 1/2$, $2S + 1 = 2$ și $L = 2$, dacă cele patru perechi de electroni ocupă orbitalii cu $m = -2$ (d_{xy}), $m = -1$ (d_{yz}), $m = 0$ (d_{z^2}) și $m = 1$ (d_{x^2}). Nu există nici un element cu asemenea configurație; exemplu: Cu^{2+} .

1-142. Se aplică regulile lui Hund (exercițiul 1-40). Pentru configurația np^4 , $S = 1$ și $2S + 1 = 3$, L este maxim ($L = 1$) când perechea de electroni se află în orbitalul $m = -1$ (p_y) (relația 1-76). De exemplu O, S, Se, Te, Po. Pentru configurația np^5 , L este maxim când perechile de electroni se află în orbitalii $m = -1$ (p_y) și $m = 0$ (p_z) (relația 1-77). De exemplu: F, Cl, Br, I.

1-143. a) Be ($2s^2$ — electroni cuplați într-un orbital sferic); b) și c) N ($2p^3$ — semocupare); d) Ar ($3s^2 3p^6$ — ocuparea nivelului exterior cu patru perechi, „număr magic”, de electroni și configurație exterioară de octet); e) Mn ($4s^2$ — idem a); f) Cd ($5s^2$ — idem a); g) P ($3p^3$ — idem b) h) și i) Pd ($4d^{10} 5s^0$ — subnivel complet ocupat).

1-144. N, P, Gd, Bi, Cr, Re.

1-145. Electroni exteriori d conțin numai Pd și Pt care reprezintă excepții, electronii din 5s și respectiv 6s se deplasează în 4d și respectiv 5d pentru a dobîndi ocuparea subnivelului 4d. Electroni exteriori f nu există.

1-146. a) $\text{K}^+ = [\text{Ar}]$ și $\text{Cu}^+ = [\text{Ar}] 3d^{10}$; b) $\text{Ca}^{2+} = [\text{Ar}]$ și $\text{Zn}^{2+} = [\text{Ar}] 3d^{10}$; c) $\text{Ga}^{3+} = [\text{Ar}] 3d^{10}$ și $\text{Sc}^{3+} = [\text{Ar}]$; $\text{Ge}^{4+} = [\text{Ar}] 3d^{10}$ și $\text{Ti}^{4+} = [\text{Ar}]$. La elementele primelor două grupe principale (blocul s), cationii au configurație de gaz inert. La elementele blocului d din grupele întâia și a doua, configurația exterioară a cationilor este de 18 electroni. La grupele a treia și a patra este invers: cationii elementelor principale (blocul p) au configurație de 18 electroni, iar cationii blocului d au configurație de gaz inert. Cele constatate se referă la cationii din perioada a patra și următoare a căror sarcină ($z+$) coincide cu numărul grupei.

1-147. $\text{Bi} \xrightarrow{-3e} \text{Bi}^{3+}$; $\text{La} \xrightarrow{-3e} \text{La}^{3+}$; $\text{Zr} \xrightarrow{-4e} \text{Zr}^{4+}$; $\text{Na} \xrightarrow{-e} \text{Na}^+$; $\text{Ce} \xrightarrow{-4e} \text{Ce}^{4+}$; $\text{Ba} \xrightarrow{-2e} \text{Ba}^{2+}$; $\text{Y} \xrightarrow{-3e} \text{Y}^{3+}$; $\text{Al} \xrightarrow{-3e} \text{Al}^{3+}$.

1-148. Sc^{3+} , Li^+ , Rb^+ , Mg^{2+} , Sr^{2+} , O^{2-} , Se^{2-} , I^- , N^{3-} , H^- , S^{2-} .

1-149. a) Nu există. Toți anionii monoatomici au configurație de gaz inert. b) Nu există.

1-150. a) H^- și Li^+ ; b) La^{3+} , Al^{3+} , N^{3-} , Rb^+ , Ba^{2+} , I^- ; c) Ag^+ , Ba^{2+} , Sn^{4+} , Ge^{4+} ; d) As^{3+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} , Ga^+ ; e) Mn^{2+} , Fe^{3+} , Eu^{2+} , Re^{2+} .

1-151. Sînt scrise greșit configurațiile b, c, e și h. I) a) — blocul p, element reprezentativ, B; d) — blocul d, element tranzițional, Ni; f) — blocul p, element reprezentativ, Pb; g) — blocul f, element de tranziție interioară, actinoid, U; i) — blocul s, element reprezentativ, Ba. II) Sînt elementele: Ar, Se, Pd, Sb, Yb, Tl, Th, Es. Configurațiile lor electronice sînt date în anexa 2. Din blocul p de elemente reprezentative fac parte: Ar, Se, Sb, Tl; din blocul d de elemente tranziționale fac parte Pd, din blocul f al elementelor de tranziție interioară fac parte: Yb (lantanoid) și Th, Es (actinoid).

1-152. Configurația lantanului: $\text{La} = [\text{Xe}] 5d^1 6s^2$ — este un element tranzițional din blocul 5d și nu este „lantanoid”, deoarece electronul distinctiv se află într-un orbital 5d și nu 4f.

1-153. Șapte.

1-154. Mo, Cr, V, Ni, Ti, Fe, Cu, Zn, La — elemente tranziționale (blocul d); Ce, Pm — elemente de tranziție interioară (blocul f).

1-155. [Rn] $5f^{14}6d^87s^2$ — este un element din blocul d (tranzitional).
 1-156. Configurația elementului $Z = 110$ este: [Rn] $5f^{14}6d^87s^2$, sau $1s^22s^2p^63s^2p^64s^2p^6d^{10}f^{14}5s^2p^6d^{10}6s^2p^6d^87s^2$. Succesiunea grupurilor „Slater” este: (1s) (2s p) (3s p) (3d) (4s p) (4d f) (5s p) (5d f) (6s p) (6d) (7s). Se calculează Z_{ef} pentru un electron $7s$: $Z_{ef} = Z - \sigma = 110 - (92 + 16 \times 0,85 + 0,35) = 4,05$. Nucleul atrage cu 4,05 sarcini pozitive efective fiecare electron $7s$.

1-157. Pentru K, cu configurația $K = 1s^22s^2p^63s^2p^64s^1$, $Z_{ef} = Z - \sigma = 19 - (10,0 + 8 \times 0,85) = 2,2$. Pentru Cu, configurația $Cu = 1s^22s^2p^63s^2p^6d^{10}4s^1$, $Z_{ef} = 29 - (10,0 + 18 \times 0,85) = 3,7$. Electronul $4s$ la K este mai slab legat, deci este mai ușor de îndepărtat decât la Cu; K este mai electropozitiv decât Cu.

1-158. Configurația electronică a cromului $Cr = [Ar]3d^54s^1 = 1s^22s^2p^63s^2p^6d^54s^1$. Pentru fiecare din cei cinci electroni $3d$, $Z_{ef} = 24 - (18 \times 1,0 + 4 \times 0,35) = 4,6$. Pentru electronul $4s^1$, $Z_{ef} = 24 - (18 + 13 \times 0,85) = 2,95$. Primul electron îndepărtat în procesul de ionizare este $4s^1$, acesta fiind cel mai slab legat $Z_{ef}(4s) < Z_{ef}(3d)$.

1-159. Ti, Y, Ag, Tb, Ta, Cr, Sm, Fe, Th, Ce. În general pentru elementele blocurilor d și f .

1-160. Al douăzeci și unulea electron este electronul distinctiv. Conform regulii „sume $(n + l)$ minim” (vezi exercițiul 1-115), electronul distinctiv al scandiului ocupă un orbital $3d$ interior pentru care $n + l = 3 + 2 = 5$, iar $n = 3$ și nu un orbital $4p$ pentru care $(n + l) = 4 + 1 = 5$ și $n = 4$, ceea ce se verifică și din succesiunea grupurilor „Slater”: grupul $3d$ fiind înaintea grupului $4sp$. Pentru un electron $3d$, $Z_{ef} = 21 - 18 = 3,0$, iar, pentru un electron $4s$ exterior, $Z_{ef} = 21 - (10 + 9 \times 0,85 + 0,35) = 3,0$ are aceeași valoare, dar, fiind într-un nivel exterior, electronul $4s$ este primul îndepărtat la ionizarea atomului.

1-161. Configurația $Ca = 1s^22s^2p^63s^2p^64s^2$. După Slater, $Z_{ef}(4s) = 20 - (10 + 8 \times 0,85 + 0,35) = 2,85$. Aplicând relația 1-101 se determină pentru calciu $E_i = 13,6 (2,85/4)^2 = 6,90$ eV, valoare care concordă satisfăcător cu cea din anexa 3: 6,11 eV. Configurația $Zn = 1s^22s^2p^63s^2p^63d^{10}4s^2$. După Slater, $Z_{ef} = 30 - (10 + 18 \times 0,85 + 0,35) = 4,35$ și $E_i = 16,1$ eV, valoarea experimentală fiind de 9,39 eV. Atât relația 1-101, cât și metoda de calcul a lui Slater sînt aproximative.

1-162. a) $1s^1$; b) $4s^2$; c) $6p^3$; d) $4s^13d^2$; e) $6p^1$; f) $6s^25d^1$; g) $4s^2$; h) $6s^2$; i) $6s^24f^2$.

1-163. Vezi și exercițiile 1-123 și 1-141. Configurațiile electronice se iau din anexa 2. a) He, $n = 1$, $l = m = 0$, Ψ_{100} sau Ψ_{1s} ; Be, $n = 2$, $l = 0$, $m = 0$, Ψ_{200} sau Ψ_{2s} ; Al, $n = 3$, $l = m = 1$; Ψ_{311} sau Ψ_{3p_x} ; Cs, $n = 6$, $l = m = 0$; Ψ_{600} sau Ψ_{6s} ; As, $n = 4$, $l = 1$, $m = -1$; Ψ_{41-1} sau Ψ_{4p_y} ; I, $n = 5$, $l = 1$, $m = 0$, Ψ_{510} sau Ψ_{5p_z} ; Tl, $n = 6$, $l = m = 1$, Ψ_{611} sau Ψ_{6p_x} ;

S și Si, $n = 3$, $l = 1$, $m = 0$, Ψ_{310} sau Ψ_{3p_z} ; At, $n = 6$, $l = 1$, $m = 0$, Ψ_{610} sau Ψ_{6p_z} ; b) Ti, Cr, Fe, $n = 4$, $l = m = 0$, Ψ_{400} sau Ψ_{4s} ; Y, Ag, $n = 5$, $l = m = 0$, Ψ_{500} sau Ψ_{5s} ; Tb, Ta, Sm, Ce, $n = 6$, $l = m = 0$, Ψ_{600} sau Ψ_{6s} ; Th, $n = 7$, $l = m = 0$, Ψ_{700} sau Ψ_{7s} .

1-164. a) $Co = [Ar] 3d^7 4s^2$. După Slater, cei mai slab legați sînt electronii $4s$. Aplicînd relația 1-100 se determină Z_{ef} pentru un electron $4s$, $Z_{ef} = 27 - (10 + 15 \times 0,85 + 0,35) = 3,90$ și, pentru un electron $3d$, $Z_{ef} = 27 - (18 + 6 \times 0,35) = 6,9$. Se îndepărtează cei doi electroni $4s$ și apoi un electron $3d$. Pentru a stabili care electron $3d^7$ este îndepărtat, se recurge la regulile lui Hund: după îndepărtarea electronului, valoarea lui S trebuie să fie maximă și la valori egale ale lui S , valoarea lui L trebuie să fie maximă. În cazul dat, valoarea lui S crește, dacă se îndepărtează unul dintre electronii d cuplați ($S = 2$); valoarea lui L este maximă dacă electronul îndepărtat are $m = -1$ ($L = 2$). Al treilea electron îndepărtat este deci un electron de pe orbitalul $3d_{yz}$ (relația 1-90), cu $n = 3$, $l = 2$, $m = -1$. b) $Fe = [Ar] 3d^6 4s^2$. Aplicînd raționamentul de la punctul a, rezultă că, în cazul dat, se îndepărtează cei doi electroni $4s$, iar al treilea electron îndepărtat este electronul cuplat avînd $n = 3$, $l = 2$, $m = -2$. Astfel S crește de la 2 la $5/2$ (L descrește și devine nul). Se îndepărtează deci un electron de pe orbitalul $3d_{xy}$ (relația 1-92). c) $Cr^{2+} = [Ar] 3d^4$. Se îndepărtează un electron $4s$ (exterior) și un electron $3d$ pentru care $m = -2$. Astfel S scade de la $S = 3$ la $S = 2$ și L crește de la $L = 0$ la $L = 2$. d) $Cr^{3+} = [Ar] 3d^3$. Din atomul neutru se îndepărtează un electron $4s$ și doi electroni $3d$, pentru care $m = -2$ și $m = -1$, adică de pe orbitalii $3d_{xy}$ (relația 1-92) și $3d_{yz}$ (relația 1-90). Astfel S scade de la 3 la $3/2$ dar L crește de la 0 la 2. e) $V^{3+} = [Ar] 3d^2$. Din atomul neutru se îndepărtează doi electroni $4s$ și un electron $3d$, cu $m = 0$ de pe orbitalul $3d_{z^2}$. Astfel, S scade de la $3/2$ la 1 și L nu se schimbă ($L = 3$).

1-165. a) Vezi exercițiul 1-164, punctul b. b) Vezi exercițiul 1-164, punctul a. c) $Cu^+ = [Ar] 3d^{10} \rightarrow Cu^{2+} = [Ar] 3d^9$. Se elimină un electron din orbitalul cu $m = 2$ ($3d_{x^2-y^2}$). d) $Mn^{2+} = [Ar] 3d^5 \rightarrow Mn^{4+} = [Ar] 3d^3$. Se elimină doi electroni, cite unul din orbitalii $m = -2$ ($3d_{xy}$) și $m = -1$ ($3d_{yz}$). Astfel L crește de la $L = 0$ la $L = 3$ (S scade de la $5/2$ la $3/2$). e) $Sn^{2+} = [Kr] 4d^{10}5s^2 \rightarrow Sn^{4+} = [Kr] 4d^{10}$. Se elimină electronii din orbitalul $5s$.

1-166. Se calculează raportul E_i/z dintre energia de ionizare (E_i) și sarcina ionului rezultat (z) și apoi se reprezintă grafic în funcție de z : $E_1 = 5,98$; $E_2/2 = 9,41$; $E_3/3 = 9,48$; $E_4/4 = 30,0$; $E_5/5 = 30,75$; $E_6/6 = 31,82$; $E_7/7 = 34,48$; $E_8/8 = 35,56$; $E_9/9 = 36,67$; $E_{10}/10 = 39,85$; $E_{11}/11 = 40,17$; $E_{12}/12 = 173,7$; $E_{13}/13 = 176,7$ eV (vezi fig. 86). Analizînd valorile în ordine inversă, se vede că electronii care au fost ultimii îndepărtați (al 13-lea și al 12-lea) sînt cel mai puternic

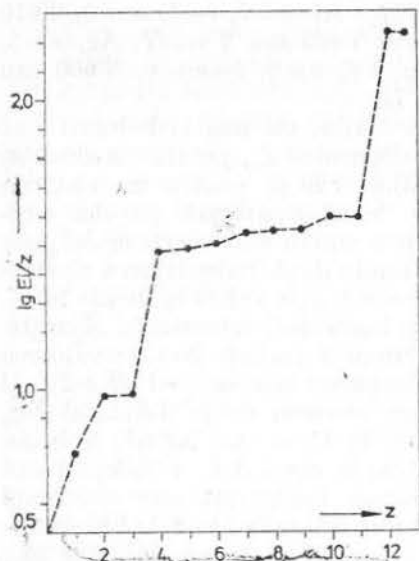


Fig. 86 Ionizarea succesivă a aluminiului (ex. 1-166)

legați și energia lor de legătură este aproximativ egală. Sînt cei doi electroni $1s^2$. Urmează apoi alți doi electroni, al 11-lea și al 10-lea, mult mai slab legați, dar cu energie aproximativ egală, sînt cei doi electroni $2s^2$. Următorii șase electroni (al 9-lea și pînă la al 4-lea inclusiv) au energie apropiată, ușor descrescătoare, sînt electronii $2p^6$. Urmează alți doi electroni cu energie egală (al 3-lea și al 2-lea); sînt electronii $3s^2$, ultimul cu energia cea mai mică, electronul $3p^1$. Rezultă pentru aluminiu configurația: $Al = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$ (se verifică în anexa 2).

1-167. Semnele nu sînt corect atribuite. Dacă se consideră cunoscută configurația oxigenului se poate prevedea variația relativă a valorii rapoartelor E_i/z . Configurația $O = 1s^2 2s^2 2p^4$. Ionizarea se produce începînd de la electronii exteriori ($2p^4$) a căror distribuție se poate reprezenta cu schema lui Pauli: $O = [He] \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \downarrow \downarrow$. Astfel rezultă șirul:

$E_1 < E_2/2 \simeq E_3/3 \simeq E_4/4 < E_5/5 \simeq E_6/6 \ll E_7/7 \simeq E_8/8$, care se verifică cu următoarele valori (în eV): $E_1 = 13,61$; $E_2/2 = 17,5$; $E_3/3 = 18,3$; $E_4/4 = 19,35$; $E_5/5 = 22,77$; $E_6/6 = 23,01$; $E_7/7 = 105,6$; $E_8/8 = 109,0$. Primul electron se îndepărtează mai ușor căci se ajunge la semicupare, al doilea mult mai greu, deoarece se îndepărtează un electron dintr-un subnivel semicupat ($2p^3$); la următorii doi electroni valorile cresc ușor, mărire determinată de creșterea sarcinii nucleare efective (Z_{ef}), al cincilea electron se îndepărtează foarte greu, fiind un

electron cuplat în orbitalul $2s$ de simetrie sferică, foarte stabil; următorul electron $2s$ se îndepărtează mai ușor, căci e necuplat, dar valoarea crește datorită creșterii lui Z_{ef} , la al șaptelea electron valoarea crește brusc (de 4,6 ori), fiind îndepărtat primul electron din învelișul cel mai stabil $n = 1$ (orbitalul $1s$); pentru ultimul electron valoarea raportului este aproximativ aceeași ca și pentru penultimul electron, constanta de ecranare avînd valoare mică, $\sigma = 0,3$.

1-168. Al heliului: $1s^2$. Determinînd energia de ionizare a primului electron E_1 . Aceasta are valoarea maximă: 24,58 eV (anexa 3).

1-169. În mod normal, în grupele principale, paralel cu creșterea efectului de ecranare al electronilor și mai ales a razei atomului (datorită creșterii numărului de straturi), legătura dintre electronii exteriori și nucleu scade, ceea ce determină scăderea energiei de ionizare. În cazul Ga, se produce însă contracția învelișului electronic, însoțită de micșorarea razei, determinată de completarea subnivelului $3d$ (raza covalentă a Ga este de $1,41 \times 10^{-10}$ m, fiind mai mică decît a Al, care este de $1,43 \times 10^{-10}$ m, vezi anexa 1 și configurațiile Al și Ga în anexa 2), ceea ce determină o creștere peste valoarea normală a energiei de ionizare.

1-170. a) Folosind relația 1-99 scrisă pentru Z_{ef} (relația 1-105) se determină Z_{ef} luînd în considerație linia K_α care este cea mai „moale” ($n_1 = 1$, $n_2 = 2$). Făcînd înlocuirile: $Z_{ef} = 2(1/3R\lambda)^{1/2} = 2/(3 \times 1,09677 \times 10^7 \times 10^{-9})^{1/2} \approx 11$; $Z = Z_{ef} + a = 11 + 1 = 12$ (Mg). De fapt se produc spectre de raze X începînd cu elementul Na, pentru care $Z = 11$. Diferența provine din aproximarea făcută la aprecierea lui λ pentru cele mai „moi” raze X. b) Se determină λ din valoarea energiei: $\lambda = hc/E$. Se înlocuiește în relația 1-105: pentru $n_1 = 1$; $n_2 = \infty$ și $a = 1$. Se obține $Z = (E/hcR)^{1/2} + 1 = (1958,4 \times 1,602 \times 10^{-19}/6,625 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8 \times 1,09677 \times 10^7)^{1/2} + 1 = 39$. Este potasiul; configurația este dată în anexa 2. Electronii sînt dispuși pe patru nivele ($n = 1 \dots 4$). c) Aplicînd relația 1-105 se determină $Z = (1/3,047 \times 10^{-11} \times 1,09677 \times 10^7 \times 0,75)^{1/2} + 1 = 64$. Este Gd. Configurația este dată în anexa 2. Este un element din blocul f (lantanoid).

1-171. Energia electronilor $1s$ se calculează cu relația 1-10 scrisă pentru atomii cu mai mulți electroni: $W = W_0 Z_{ef}^2/n_{ef}^2$ (relația 1-130). Z_{ef} se calculează folosind relația 1-99'. Constanta de ecranare σ se calculează cu metoda lui Slater (vezi exercițiul 1-156 și următoarele). Pentru electronul $1s$ după Slater (relația 1-99') $n_{ef} = n = 1$, $\sigma = 0,30$ și $Z_{ef} = Z - 0,30$. Pentru electronul $4s$, $n_{ef} = 3,7$ și σ variază cu schimbarea configurației atomului. La fel și pentru un electron $3d$. Rezultatele calculelor sînt date în tabelul 11. În toate cazurile se produce o creștere a energiei de legătură W dintre nucleu și electron (coloana a patra), determinată de creșterea în perioadă a lui Z_{ef} (coloana a treia), ceea ce determină micșorarea distanței dintre nucleu și electron, adică contracția

Tabelul 11

Energia de legătură a electronilor 1s, 4s și 3d în atomi (W),
în funcție de Z_{ef} (exercițiul 1-171)

Z	Simbol	Z_{ef}	$W(x-1)$	Z	Simbol	$Z_{ef}=Z-\sigma$	$W(x-1)$
a) Electron 1s				b) Electron 4s ($n_{ef}=3,7$)			
1	H	1	13,6 eV	19	K	2,2	4,80 eV
2	He	1,7	39,3 "	20	Ca	2,85	8,10 "
3	Li	2,7	99,1 "	21	Sc	3,00	8,94 "
4	Be	3,7	186,2 "	22	Ti	3,15	9,86 "
5	B	4,7	300,4 "	23	V	3,30	10,82 "
6	C	5,7	441,9 "	24	Cr	2,95	8,65 "
7	N	6,7	610,5 "	25	Mn	3,60	12,87 "
8	O	7,7	806,3 "	26	Fe	3,75	13,97 "
9	F	8,7	1029,3 "	27	Co	3,90	15,11 "
10	Ne	9,7	1279,6 "	28	Ni	4,05	16,29 "
11	Na	10,7	1557,0 "	29	Cu	3,70	13,60 "
12	Mg	11,7	1861,7 "	30	Zn	4,35	18,80 "
13	Al	12,7	2193,5 "	31	Ga	5,35	28,43 "
14	Si	13,7	2552,6 "	32	Ge	6,35	40,05 "
15	P	14,7	2938,8 "	33	As	7,35	54,02 "
16	S	15,7	3352,3 "	34	Se	8,35	69,26 "
17	Cl	16,7	3792,0 "	35	Br	9,35	86,85 "
18	Ar	17,7	4260,7 "	36	Kr	10,35	106,4 "
19	K	18,7	4755,8 "				
20	Ca	19,7	5278,0 "	c) Electron 3d ($n_{ef}=3$)			
21	Sc	20,7	5,83 keV	21	Sc	3,0	13,6 eV
22	Ti	21,7	6,40 "	22	Ti	3,65	20,13 "
23	V	22,7	7,00 "	23	V	4,30	27,94 "
24	Cr	23,7	7,64 "	24	Cr	4,60	31,97 "
25	Mn	24,7	8,30 "	25	Mn	5,60	47,39 "
26	Fe	25,7	8,98 "	26	Fe	6,25	59,02 "
27	Co	26,7	9,70 "	27	Co	6,90	71,94 "
28	Ni	27,7	10,44 "	28	Ni	6,69	67,63 "
29	Cu	28,7	11,20 "	29	Cu	7,85	93,11 "
30	Zn	29,7	12,00 "	30	Zn	8,85	118,35 "
31	Ga	30,7	12,82 "	31	Ga	9,85	146,61 "
32	Ge	31,7	13,67 "				
33	As	32,7	14,54 "				
34	Se	33,7	15,45 "				
35	Br	34,7	16,38 "				
36	Kr	35,7	17,35 "				

orbitalilor atomici și micșorarea razei atomului (vezi fig. 8 și 9). Raza atomică influențează numeroase proprietăți fizice și chimice ale elementelor și combinațiilor lor. Creșterea (liniară) a energiei de legătură a electronilor 1s în atomi, paralel cu Z , se reflectă în legea lui Moseley

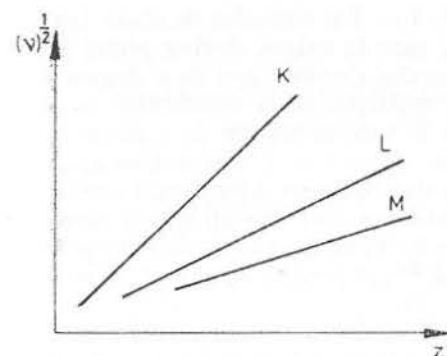


Fig. 87 Reprezentarea grafică a legii lui Moseley (ex. 1-171)

(relația 1-99), conform căreia rădăcina pătrată din frecvență $(\nu)^{1/2}$ pentru linia $K\alpha$ (și a celorlalte linii din spectrul de raze X) a elementelor este o funcție (aproximativ) liniară de Z (vezi fig. 87).

1-172. Se expulzează prin ionizare internă un electron K. Se aplică în toate cazurile relația 1-101, în care $n=1$ și $\sigma=0,30$. a) Pentru Si, $E_i = 13,6(14 - 0,30)^2 = 2\,552,6$ eV; $\lambda = hc/E_i = 0,486$ nm. b) Pentru K, $E_i = 13,6(19 - 0,30)^2 = 4\,755,8$ eV; $\lambda = 0,261$ nm; c) Pentru Cd, $E_i = 13,6(48 - 0,30)^2 = 30\,944$ eV; $\lambda = 40,1$ pm. d) Pentru Pt, $E_i = 13,6(78 - 0,30)^2 = 82\,107$ eV; $\lambda = 15,1$ pm. Energia de ionizare internă crește cu pătratul sarcinii nucleare efective a atomului.

1-173. a) $\text{Co} = [\text{Ar}] 3d^7 4s^2 \xrightarrow{-2e} \text{Co}^{2+} = [\text{Ar}] 3d^7$;

c) $\text{Bi} = [\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 p^3 \xrightarrow{-3e} \text{Bi}^{3+} = [\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2$;

g) $\text{Ti} = [\text{Ar}] 3d^2 4s^2 \xrightarrow{-2e} \text{Ti}^{2+} = [\text{Ar}] 3d^2$.

1-174. a) $L=2$ (se determină din simbol); $2S+1=2$ deci $S=1/2$ este un electron $d(nd^1)$; la fel se procedează și pentru celelalte situații; b) $L=3$, $S=3/2$, este o configurație de trei electroni d , înainte de semicupare ($J=L-S$), nd^3 ; c) $L=3$, $S=1$, $J=L+S=4$. Este un dublet d , aflat după semicupare, deci nd^8 ; d) $L=2$, $S=2$, $J=L+S$. Este un multiplet, cu patru electroni d , aflat după semicupare, deci nd^6 ; e) $L=1$, $S=1/2$, $J=L-S$. Este o configurație cu un singur electron np^1 ; f) $L=0$, $S=3/2$, o configurație cu trei electroni p necuplați, np^3 .

1-175. Structura de microstare pentru atomul de oxigen $2p^4$ este identică cu cea a carbonului $2p^2$ (vezi tabelul 6), fiind în ambele cazuri doi electroni p neîmperecheați. Cele două configurații diferă numai prin termenul corespunzător stării fundamentale. Spre deosebire de carbon, la oxigen, al cărui subnivel p este după semicupare, numărul cuantic

intern ia valoarea: $J = L + S = 1 + 1 = 2$ și simbolul de stare fundamentală este 3P_2 . La carbon este 3P_0 , care la oxigen devine prima stare excitată. Starea fundamentală a oxigenului dispune deci de o degenerare de ordinul cinci, ceea ce rezultă din multiplicitatea numărului cuantic orbital total: $2J + 1 = 2 \times 2 + 1 = 5$, spre deosebire de carbon unde există o singură stare, nedegenerată: $2J + 1 = 2 \times 0 + 1 = 1$.

1-176. a) Deși configurațiile celor doi electroni diferă (vezi anexa 2), microstructura este analoagă, ambii atomi având câte un singur electron necuplat. b) Starea fundamentală diferă din cauza valorii diferite pentru L . Pentru Li, $L = 0$, $S = 1/2$, simbol ${}^2S_{1/2}$; pentru F, $L = 1$, $S = 1/2$, simbol ${}^2P_{3/2}$.

1-177. a) Vezi anexa 2. b) $2p^3$ — trei electroni echivalenți cu $l = 1$ și $m = \pm 1, 0$. c) Vezi fig. 88. d) $L = 0$; $S = 3/2$; $2S + 1 = 4$; $J = L + S = 3/2$, simbol ${}^4S_{3/2}$. e) Multiplet cu patru stări degenerate, $2J + 1 = 2 \times 3/2 + 1 = 4$. f) Vezi fig. 88. g) Se determină, aplicând relația 1-31'', ordinul degenerării totale pentru $l = 1$ și $k = 3$ este: $C = 6!/3!3! = 20$ (se verifică pe schema din fig. 88).

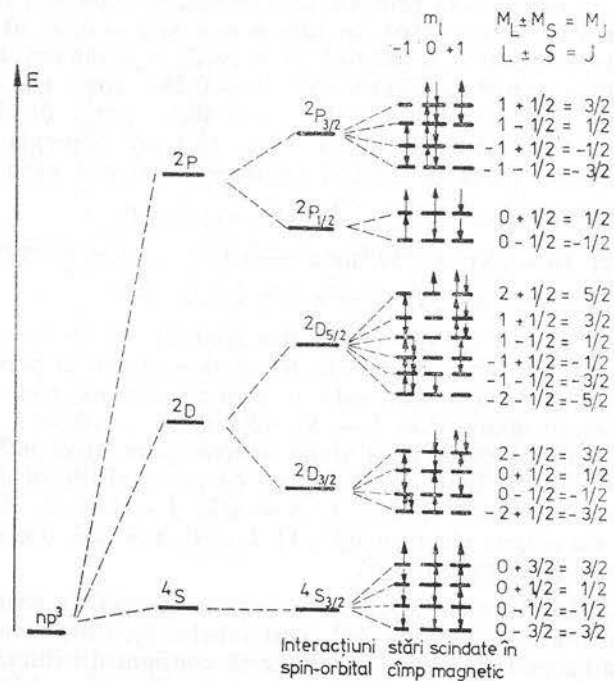


Fig. 88 Termenii Russel-Saunders pentru configurația p^3 a azotului (ex. 1-177)

Simbolurile de stare fundamentală și ordinul degenerării la elementele 3d (exercițiul 1-181)

Elementul	Configurația electronică	L	S	$2S + 1$	J	Simbolul de stare fundamentală	Ordinul degenerării totale $2J + 1$
Sc	[Ar] $3d^1 4s^2$	2	1/2	2	3/2	${}^2D_{3/2}$	4
Ti	[Ar] $3d^2 4s^2$	3	1	3	2	3F_2	5
V	[Ar] $3d^3 4s^2$	3	3/2	4	3/2	${}^4F_{3/2}$	4
Cr	[Ar] $3d^5 4s^1$	0	3	7	3	7S_3	7
Mn	[Ar] $3d^5 4s^2$	0	5/2	6	5/2	${}^6S_{5/2}$	6
Fe	[Ar] $3d^6 4s^2$	2	2	5	4	5D_4	9
Co	[Ar] $3d^7 4s^2$	3	3/2	4	9/2	${}^4F_{9/2}$	10
Ni	[Ar] $3d^8 4s^2$	3	1	3	4	3F_4	9
Cu	[Ar] $3d^{10} 4s^1$	0	1/2	2	1/2	${}^2S_{1/2}$	2
Zn	[Ar] $3d^{10} 4s^2$	0	0	1	0	1S_0	1

1-178. a) Ti = [Ar] $3d^2 4s^2$; electroni neîmperecheați $3d^2$, termenul fundamental (conform regulilor lui Hund); $2S + 1 = 3$; $L = 2 + 1 = 3$; $J = L - S = 2$; simbolul 3F_2 . Starea fundamentală aparține unui termen 3F . Starea fundamentală se despică (scindează) în câmp electric sau magnetic în $2J + 1 = 2 \times 2 + 1 = 5$ stări (degenerare de ordinul cinci). Microstările sînt redată în tabelul 7 pentru configurația d^2 . b) Configurația vanadiului este: V = [Ar] $3d^3 4s^2$; $L = 2 + 1 = 3$; $S = 3 \times 1/2 = 3/2$; $J = L - S = 3 - 3/2 = 3/2$; $2S + 1 = 2 \times 3/2 + 1 = 4$; simbolul de stare fundamentală este: ${}^4F_{3/2}$.

1-179. $\uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow$; $\uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \downarrow$; $\uparrow \uparrow \uparrow \downarrow \downarrow$; $\uparrow \uparrow \downarrow \downarrow \downarrow$; $\uparrow \downarrow \downarrow \downarrow \downarrow$;
 $\downarrow \downarrow \downarrow \downarrow \downarrow$.

1-180. Cu regulile lui Hund (vezi exercițiul 1-40).

1-181. Vezi tabelul 12.

1-182. a) $2S + 1 = 2$, deci $S = 1/2$ (un electron); $L = 0$ configurația: ns^1 , se procedează în mod corespunzător pentru cazurile următoare; **b)** Un electron np^1 ; **c)** nd^1 ; **d)** nd^4 ; **e)** nf^2 .

1-183. Ordinul degenerării totale este dat de multiplicitatea numărului cuantic intern total: $2J + 1$; numărul cuantic intern este egal cu diferența $L - S$ pentru atomii care sînt înainte de semioocupare și cu $L + S$ pentru atomii care au subnivelul semioocupat sau după semioocupare. Se scriu configurațiile (și se verifică cu datele din anexa 2), după care se determină multiplicitatea numărului cuantic orbital total J : Kr = 1; Br = 4; S = 5; N = 4; Si = 1; Al = 2; Be = 1; K = 2, Cu = 2; Cd = 1; Ca = 1; Ti = 5; V = 4; Cr = 7; Mn = 6; Fe = 9; Co = 10; Ni = 9; Ce = 9; Pr = 10; Nd = 9; Pm = 6; U = 13.

1-184. Nu, deoarece în miezul atomic de gaz inert toți electronii sînt cuplați și interacțiunile lor electrice și magnetice sînt reciproc compensate (momentele sînt nule).

1-185. Nu se iau în considerație, deoarece momentele se anulează reciproc.

1-186. I) Da, cînd prin ionizarea atomului numărul electronilor neîmperecheați nu se modifică. **II)** Pentru atom, configurația este: Co = [Ar] $3d^7 4s^2$, sau [Ar] $\underbrace{\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow}_{3d} \underbrace{\uparrow\downarrow}_{4s}$; $L = 2 + 1 = 3$; $S = 3/2$;

$2S + 1 = 4$; $J = L + S$ (fiind după semioocupare), $J = 3 + 3/2 = 9/2$; simbolul: $^4F_{9/2}$; pentru Co^{2+} , configurația este: $Co^{2+} = [Ar] 3d^7$, lipsesc cei doi electroni $4s$, care fiind cuplați nu influențează starea spectrală a atomului, deci simbolul de stare fundamentală a Co^{2+} este identic cu a Co neionizat; pentru Co^{3+} , configurația este: $Co^{3+} = [Ar] 3d^6$, sau [Ar] $\underbrace{\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow}_{3d}$; $L = 2 + 1 + 0 - 1 = 2$; $S = 2$; $2S + 1 = 5$; $J = 2 + 2 = 4$, 5D_4 ; microstarea ionului Co^{3+} diferă de cea a atomului și a cationului divalent. **III)** c, e, f, j, l, adică ori de cîte ori prin ionizare nu se modifică numărul sau starea electronilor necuplați.

1-187. Configurațiile atomilor sînt date în anexa 2. **a)** Pentru $Cl^- = [Ar]$, $S = 0$, $L = 0$, $2S + 1 = 1$, simbol 1S_0 ; moment magnetic $\mu = 0$; Cl , $S = 1/2$; $L = 1$; $2S + 1 = 2$; $J = L + S = 3/2$, simbol $^2P_{3/2}$. Pentru calcularea momentului magnetic se aplică cu aproximație satisfăcătoare relația 1-116: $\vec{\mu}_s = [n(n+2)]^{1/2} \mu_0$, în care se ține seama numai de contribuția spinului. Înlocuind, se obține $1,73 \mu_0$. La fel se procedează și pentru celelalte cazuri; **b)** 1S_0 ; $\vec{\mu}_s = 0$; (H^-); $^2S_{1/2}$, $\vec{\mu}_s = 1,73 \mu_0$ (H); **c)** $^2P_{3/2}$, $\vec{\mu}_s = 1,73 \mu_0$ (Tl); **d)** $^2P_{1/2}$; $\vec{\mu}_s = 1,73 \mu_0$, (Tl^+); **d)** $^2F_{3/2}$, $\vec{\mu}_s = 1,73 \mu_0$; (Ce^{3+}); 1S_0 , $\vec{\mu}_s = 0$ (Ce^{4+}); **e)** 5D_4 , $\vec{\mu}_s = 4,90 \mu_0$ (W^{2+}); $^4F_{9/2}$; $\vec{\mu}_s = 3,9 \mu_0$ (W^{3+}); **f)** $^2S_{1/2}$, $\vec{\mu}_s = 1,73 \mu_0$ (Na); 1S_0 ; $\vec{\mu}_s = 0$ (Na^+); **g)** 3F_4 , $\vec{\mu}_s = 2,83 \mu_0$ (Ni^{2+}); **h)** $^2S_{1/2}$, $\vec{\mu}_s = 1,73 \mu_0$

(Ag); 1S_0 , $\vec{\mu}_s = 0$ (Ag^+); **i)** I , idem Cl ; 3P_2 , $\vec{\mu}_s = 2,83 \mu_0$ (I^+). Simbolurilor de stare fundamentală identice le corespund momente magnetice identice, ambele fiind determinate de numărul electronilor necuplați.

1-188. Nu. Așa cum rezultă din relațiile deduse în mecanica cuantică, momentele sînt multipli fracționari ai cuantelor elementare de moment cinetic ($\hbar$) și magnetic (μ_0), de exemplu, pentru momentul magnetic orbital $\vec{\mu}_l = [l(l+1)]^{1/2}$ (vezi relațiile 1-41'; 1-43'; 1-45; 1-46). Astfel, expresia $[l(l+1)]^{1/2}$ nu este un număr întreg, deoarece l este întreg. În cazul momentului magnetic de spin apare și o anomalie, denumită anomalie de spin; momentul magnetic corespunzător momentului cinetic de spin ($\vec{\mu}_s$) nu este egal cu $[s(s+1)]^{1/2} \mu_0$, ci cu o valoare mult mai mare, aproximativ dublă: $\vec{\mu}_s = g[s(s+1)]^{1/2}$ (relația 1-48) în care g factorul giromagnetic, sau factorul Landé al electronului, $g = 2,0023$ (din ecuația lui Dirac).

1-189. Momentul magnetic orbital total (coliniar cu momentul cinetic orbital total) se calculează aplicînd relația 1-46; momentul magnetic de spin total se calculează cu relația 1-48'', iar momentul magnetic total al atomului aplicînd relația 1-50''. Pentru $Fe = [Ar] 3d^6 4s^2$, starea fundamentală este caracterizată prin $L = 2 + 1 + 0 - 1 = 2$, $S = 4 \times 1/2 = 2$, $J = L + S = 4$. Conform relației (1-48), factorul Landé are valoarea: $g = 1 + [4(4+1) + 2(2+1) - 2(2+1)/2 \times 4(4+1)] = 3/2$ și $\vec{\mu}_J = 3/2 [4(4+1)]^{1/2} = 6,7 \mu_0$. În cazul în care se consideră numai momentul magnetic determinat de spin, se aplică relația 1-116, în care $g = 2,0023$, după cum rezultă din relația 1-48'. Considerînd $L = 0$ (contribuția momentului magnetic orbital ca fiind egală cu zero): $g = 1 + [2(2+1) + 2(2+1)/2 \times 2(2+1)] = 2$, ceea ce corespunde cu valoarea stabilită prin relațiile din mecanica cuantică (Dirac). Astfel $\vec{\mu}_s = [4(4+2)]^{1/2} = 4,9 \mu_0$. Această valoare concordă bine cu cea obținută experimental ($\sim 4,90 \mu_0$) și concluzia este că pentru elementele $3d$ (și în general nd) se poate neglija momentul magnetic orbital, a cărui influență este foarte mică.

1-190. Aplicînd relația 1-116 se determină n ; rezultă o ecuație de gradul doi: $n^2 + 2n - \vec{M}_s^2 = 0$, rădăcinile căreia satisfac relația $n = (1 + \vec{M}_s^2)^{1/2}$ (valorile negative nu au sens fizic). Pentru Co și Co^{2+} , $n = (1 + 3,88^2)^{1/2} \simeq 4$ și respectiv pentru Co^{3+} , $n = (1 + 4,90^2)^{1/2} = 5$. **1-191.** Vezi tabelul 13. Comparînd cu răspunsul de la exercițiul 1-186, rezultă că, pentru multiplicități de spin identice, momentul magnetic este același, iar pentru multiplicități de spin diferite, el diferă.

1-192. a) Trebuie să se țină seamă, deoarece, conform modelului vectorial al atomului, golul de electroni creat prin expulzarea electronului K echivalează cu un electron necuplat, deci este o stare cu momentele

Momentele magnetice (exprimate în μ_0) pentru atomi și ioni
(exercițiul 1-191)

Simbol	Electroni necupați (n)	$\vec{\mu}_s$ în μ_0 (relația 1-116)	Simbol	Electroni necupați (n')	$\vec{\mu}_s$ în μ_0 (1-116)
Pb	2	2,83	Pb ²⁺	0	0
La	1	1,73	La ³⁺	0	0
Ca	0	0	Ca ²⁺	0	0
O	2	2,83	O ²⁻	0	0
Mn	5	5,92	Mn ²⁺	5	5,92
Ba	0	0	Ba ²⁺	0	0
Ag	1	1,73	Ag ⁺	0	0
Na	1	1,73	Na ⁺	0	0
F	1	1,73	F ⁻	0	0
Fe	4	4,90	Fe ²⁺	4	4,90
Ti	2	2,83	Ti ⁴⁺	0	0
Zn	0	0	Zn ²⁺	0	0
Sc	1	1,73	Sc ³⁺	0	0
H	1	1,73	H ⁻	0	0
Cu	1	1,73	Cu ²⁺	1	1,73

orbital și de spin necompensate. b) Vezi fig. 89. Sint posibile 22 de tranziții, inclusiv L.S., ținând seamă de microstarea energetică și de regulile de selecție (7 pentru seria K și 15 pentru seria L). Teoria lui Bohr indică numai liniile spectrale determinate de tranzițiile între nivelele de energie, plus limita seriei, în total 5 linii.

1-193. Se determină Z cu relația lui Moseley, analogă relației 1-12 a lui Bohr, scrisă pentru energie: $W = h\nu = h\tilde{\nu}c = RchZ_{ef}^2(1/n_1^2 - 1/n_2^2)$ și $Z_{ef} = [W/Rch(1/n_1^2 - 1/n_2^2)]^{1/2}$ (relația 1-118). Făcând înlocuirile se obține pentru $n_1 = 1$ și $n_2 = \infty$, $Z_{ef} = 1,962 \times 10^{-15} / 1,09677 \times 10^6 \times 3 \times 10^{10} \times 6,625 \times 10^{-34} = 90$, știind că $a = 1$, $Z = Z_{ef} + 1 = 91$. Este protactiniul — un element (radioactiv) din blocul 5f (de tranziție internă), este un „actinoid”. Fiind în perioada a șaptea, seria K conține 13 linii (inclusiv L.S.), și anume, $K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$, $K_{\beta 1}$, $K_{\beta 2}$, $K_{\gamma 1}$, $K_{\gamma 2}$, $K_{\delta 1}$, $K_{\delta 2}$, $K_{\epsilon 1}$, $K_{\epsilon 2}$, $K_{\zeta 1}$, $K_{\zeta 2}$ și K_{∞} .

1-194. a) Sint permise acele tranziții care se fac între orbitali din categorii de simetrie diferite. Din acest punct de vedere, orbitalii se împart în: 1) centrosimetrice, sau g (de la „gerade”-par), sint cei care au același semn al funcției de undă de ambele părți ale nucleului atomic pe o dreaptă. Sint orbitalii s și d și 2) anticentrosimetrice, sau u

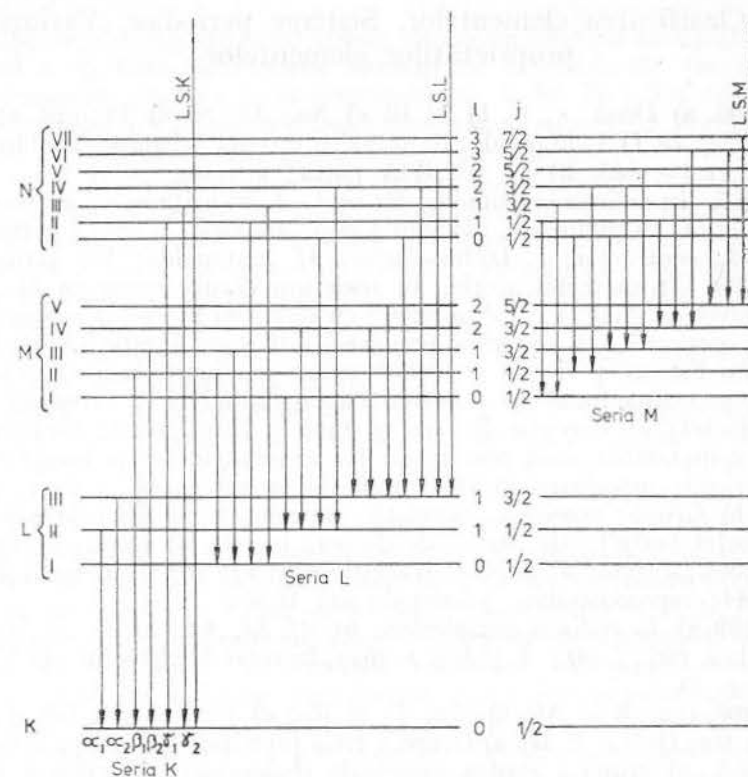


Fig. 89 Tranzițiile interioare la emisia seriilor K, L și M din spectrul de raze X al elementelor plurielectronice (ex. 1-192)

(de la „ungerade”-impar), sint orbitalii cu semne diferite de o parte și de alta a nucleului, orbitalii p și f . b) Sint posibile tranzițiile $g \leftrightarrow u$, ca de exemplu: $s \leftrightarrow p$, $s \leftrightarrow f$, $d \leftrightarrow p$, $d \leftrightarrow f$. c) Sint interzise tranzițiile $g \leftrightarrow g$ și $u \leftrightarrow u$, ca de exemplu: $s \leftrightarrow s$, $d \leftrightarrow d$, $s \leftrightarrow d$ și $d \leftrightarrow s$.

1-195. a) Elementele blocului d (tranziționale). b) Elementele blocurilor s și p , începînd cu perioada a treia și elementele blocului d și f . c) Toate elementele. Pentru elementele perioada a doua sint posibile, în exclusivitate, numai aceste tipuri de hibridizare ($2sp^y$ unde $y = 1, 2$, sau 3). d) Elementele blocului f (de tranziție internă: lantanoidele și actinoidele).

E. Clasificarea elementelor. Sisteme periodice. Variația proprietăților elementelor

1-196. a) Două; s ; $1s$. b) 3; 10. c) Na; Ar; Si. d) 18; opt. e) 4d; zece; cinci; 4d. f) Lantanoid; de tranziție internă; elemente ale blocului 4f; 14. g) 18; 105. h) U; 92. i) A patra; a șasea.

1-197. În ordinea omisiunilor din text: d ; tranziționale; secundare; opt; interior; s ; periodică; blocului s și p ; analogie; a opta; perioadă; ordonată; contracția; f ; lantanoidelor; 4f, lantanoid; 5f; actinoide.

1-198. Cu un metal alcalin, în structura căruia apare un electron pe un nivel exterior, a cărui populare cu electroni începe și se continuă în acea perioadă, cu excepția perioadei întâi care începe cu H (vezi anexa 2). Fiecare perioadă se încheie cu un gaz inert, în a cărui configurație se completează cu electroni cuplați subnivelele exterioare ns^2 și np^6 (octet), cu excepția He ($1s^2$ — dublet). După aceste configurații începe completarea unui nou nivel, iar elementele încep completarea unei perioade superioare. a) Opt; întâi și a șaptea; două; a treia; principale. b) Grupă; omologie; regulată; periodică; exterior; de valență. c) De octet (ns^2p^6); He; $1s^2$ — de dublet; inertie. d) Două; s ; ns ; p ; np ; a doua; a treia; d ; s ; p ; d ; tranziționale; 14; 4f; 5f; internă, două; 7s. e) 44; reprezentative; principale sau tipice.

1-199. a) În ordinea completării: 6s, 4f, 5d, 6p. b) Cs și Rn. c) Blocurile s , (6s); f , (4f); d , (5d) și p , (6p); în total 32 elemente. d) 5(f, g), 6(d, f, g, h).

1-200. I) a) B și Al; b) Mn, Tc și Re; c) F și Cl; d) Gd și Cm; e) Cr și Mo; f) N și P. II) a) Grupa a treia principală; b) grupa a șaptea secundară; c) grupa a șaptea principală (halogenii); e) grupa a șasea secundară; f) grupa a cincea principală.

1-201. Apartin elementelor grupei întâi principală, respectiv Li, Na, K, Rb, Cs și Fr.

1-202. În grupele principale: a treia (ns^2p^1), a patra (ns^2p^2), a cincea (ns^2p^3), a șasea (ns^2p^4), a șaptea (ns^2p^5) și a opta (ns^2p^6), precum și la elementele Pd și Pt ($(n-1)d^{10}ns^0$ din grupa a opta secundară).

1-203. Elementele perioadei întâi: H, He și din perioada a doua: N, O, F și Ne.

1-204. a) Perioada a șasea, grupa a opta secundară (Os). b) Perioada a șasea — cea de a șaptea lantanidă (Gd). c) Perioada a cincea, grupa a treia principală (In). d) Perioada a cincea, grupa a șasea secundară (Mo). e) Perioada a cincea, grupa întâi secundară (Ag). f) Perioada a patra, grupa a doua secundară (Zn).

1-205. a) Elementele ns^2 : He, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra; $(n-1)d^{10}ns^2$: Zn, Cd, Hg și ns^2p^6 : Ne, Ar, Kr, Xe, Rn, precum și Pd, Yb, No, care conțin numai electroni cuplați. b) Elementele ns^1 : H, Li, Na, K,

Rb, Cs, Fr, Cu, Ag, Au, care conțin numai un electron necuplat într-un orbital s . c) Este caracteristic elementelor ns^2p^2 : C, Si, Ge, Sn, Pb. d) Elementele grupei a șasea principală: O, S, Se, Te și Po, cu configurația stratului de valență ns^2p^4 . e) Elementele cu subnivelul p semicuplat. N, P, As, Sb și Bi din grupa a cincea principală.

1-206. a) Grupa a doua și a opta principale, grupa a doua secundară, precum și elementele Pd și Pt din grupa a opta secundară, Yb — grupa lantanoidelor, No (nobeliu) din grupa actinoidelor (curidelor). b) Grupa a patra principală. c) Grupa lantanoidelor (Tb) și actinidelor (Bk). d) Grupa a șaptea principală — a halogenilor. e) Grupa a cincea principală.

1-207. a) $^2S_{1/2}$; b) 1S_0 ; c) $^2P_{1/2}$; d) $^2P_{3/2}$; e) 1S_0 . Simbolurile de microstare sînt identice în grupă.

1-208. $^4S_{3/2}$ corespunde la $S = 3/2$ și $L = 0$, configurația np^3 , grupa a cincea principală, este As. Elementul $Z-1$ are configurația np^2 și simbolul de microstare 3P_0 , este Ge; elementul $Z+1$ are configurația np^4 , simbolul de microstare 3P_2 , este Se.

1-209. I) a) Pentru elementele reprezentative (din grupele principale), numărul grupei coincide cu numărul electronilor de pe stratul de valență. La fel și pentru elementele grupelor secundare 1-7. Grupa a opta secundară ar fi mai corect să fie numerotată 8, 9, 10 și atunci situația ar fi similară celei anterioare. La lantanoid și actinoide nu există vreo corespondență. b) Numărul perioadei corespunde numărului cuantic principal n al nivelului superior al atomilor, populat cu electroni. c) Elementele aceleiași grupe au spectre optice și de raze X asemănătoare, dar pe măsură ce Z crește, numărul de linii se înmulțește și întregul spectru se deplasează spre lungimi de undă mai mici (frecvențe mai mari) datorită creșterii lui Z_{ef} .

1-210. a) Numai proprietăți fizice. Cele chimice presupun interacțiunea dintre atomi. b) Miezul atomic (format din nucleu și electronii corespunzători configurației gazului inert care-l precede); stratul electronic exterior, de valență. c) Numărul atomic Z (sarcina nucleară); neperiodică. d) d' ; e' ; f' ; g' ; h' (în valoare absolută); l' ; m' ; n' ; o' ; u' ; v' ; x' ; celelalte proprietăți sînt caracteristice agregatelor de atomi. e) h' ; o' ; v' .

1-211. a) Tranziția electronului se produce între nivelele inițial, $n_i = 5$, și final, $n_f = 2$; aplicînd relația 1-1 se calculează: $r_i = 0,53 \times 5^2 = 13,2 \times 10^{-10}$ m și $r_f = 0,53 \times 2^2 = 2,12 \times 10^{-10}$ m. b) Aplicînd relațiile 1-8 și 1-3 rezultă $E_e = mv_0 Z / 2n = E_0 Z^2 / n^2$. Înlocuind $n_i = 5$, $E_e = 21,78 \times 10^{-19} / 25 = 0,87 \times 10^{-19}$ J și $n_f = 2$, $E_e = 21,78 \times 10^{-19} / 4 = 5,44 \times 10^{-19}$ J; dar $W = -E_e$ (relația 1-10), deci $W_i = -0,87 \times 10^{-19}$ J și $W_f = -5,44 \times 10^{-19}$ J. c) $\tilde{\nu} = (W_i - W_f) / hc = (-0,87 + 5,44) \times 10^{-19} / (6,62 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8) = 2,30 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$.

1-212. Aplicând relația 1-1 se calculează $\Delta r = r_0(n_i^2 - n_f^2)$, iar cu relația 1-11 se calculează $\Delta W = W_0(1/n_f^2 - 1/n_i^2)$. a) $\Delta r = r_0(3^2 - 1) = 4,24 \times 10^{-10} \text{ m}$; $\Delta W = W_0(1/1^2 - 1/3^2) = 12,09 \text{ eV}$. b) $\Delta r = r_0(4^2 - 2^2) = 6,36 \times 10^{-10} \text{ m}$; $\Delta W = W_0(1/2^2 - 1/4^2) = 2,55 \text{ eV}$. c) $\Delta r = r_0(4^2 - 3^2) = 3,71 \times 10^{-10} \text{ m}$; $\Delta W = W_0(1/3^2 - 1/4^2) = 0,66 \text{ eV}$. d) $\Delta r = r_0(5^2 - 4^2) = 4,77 \times 10^{-10} \text{ m}$; $\Delta W = W_0(1/4^2 - 1/5^2) = 0,31 \text{ eV}$. Descrșterea cea mai mare a razei este la atomul b; cantitatea de energie cedată este maximă la atomul a. Cele două mărimi nu variază în mod egal.

1-213. Se determină n_i aplicând relația 1-1; $n_i = (r_i/r_0)^{1/2} = 6$. Se află, folosind relația 1-12, valoarea lui $\tilde{\nu} = 1,097 \times 10^7(1 - 1/6^2) = 1,066 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ și $\lambda = 93,76 \text{ nm}$. Corespunde la linia a V-a din seria Lyman, în uv.

1-214. Aplicând relația 1-12, scrisă pentru $n_i = 1$ și $\lambda = 1/\tilde{\nu} = 1/R(1 - 1/n_f^2)$ (relația 1-119) și făcînd înlocuirile se obține $\lambda_1 = 1/1,097 \times 10^7(1 - 1/4) = 1,215 \times 10^{-7} \text{ m} = 121,5 \text{ nm}$; $\lambda_2 = 1/1,097 \times 10^7(1 - 1/9) = 1,0255 \times 10^{-7} \text{ m} = 102,55 \text{ nm}$; $\lambda_3 = 1/1,097 \times 10^7(1 - 1/16) = 0,9723 \times 10^{-7} \text{ m} = 97,23 \text{ nm}$; $\lambda_4 = 1/1,097 \times 10^7(1 - 1/25) = 0,9495 \times 10^{-7} \text{ m} = 94,95 \text{ nm}$; $\lambda_5 = 1/1,097 \times 10^7(1 - 1/36) = 0,937 \times 10^{-7} \text{ m} = 93,76 \text{ nm}$. Se observă că diferența dintre lungimile de undă scade cu creșterea lui n_2 ; spre lungimile de undă mici, liniile spectrale se apropie între ele, pînă cînd nu se mai disting (vezi și fig. 47), datorită faptului că nivelele energetice se apropie pe măsură ce n_2 crește. La ionii hidrogenoizi cu ($Z > 1$), situația este similară. Energia nivelelor degenerate fiind determinată de raportul Z^2/n^2 , liniile spectrale sînt deplasate către λ mai mici decît la H. La elementele cu mulți electroni, în relația de calcul a lui Bohr, se înlocuiește Z cu Z_{ef} și n cu n_{ef} . Așa cum rezultă din calcule mecanic-cuantice (Slater), pentru primele trei nivele, $n_{ef} = n$, și apoi crește mai lent ca n , astfel, pentru nivelul $n = 4$, $n_{ef} = 3,4$; pentru $n = 5$, $n_{ef} = 4$ etc. Cu creșterea lui n_{ef} liniile spectrale se apropie ca și în spectrul H. Apare, de asemenea, structura fină a spectrelor.

1-215. Domeniul indicat este situat în uv și vizibil. a) Se determină, începînd cu seria Lyman și continuînd cu seria Balmer, toate liniile emise de către hidrogen în acest domeniu (aplicînd relația 1-119). Se emit, din seria Lyman, liniile întîi ($\lambda = 121,5 \text{ nm}$) și a doua ($\lambda = 102,2 \text{ nm}$); din seria Balmer, linia a doua ($\lambda = 486,1 \text{ nm}$), a treia ($\lambda = 434,0 \text{ nm}$), a patra ($\lambda = 410,1 \text{ nm}$), a cincea ($\lambda = 397,0 \text{ nm}$) etc., inclusiv limita seriei Balmer (274,2 nm). b) Se repetă calculele de la punctul a pentru seriile spectrului optic al He^+ .

1-216. Domeniile de emisie continuă sînt prezente în toate spectrele (nu numai în spectrul hidrogenului), fiind determinate de energia cedată de către electronii care revin în atom din afara acestuia. Energia cedată

este egală cu diferența dintre energia cinetică a electronului care se mișcă în afara atomului și energia de ionizare a atomului (vezi relația 1-22). Se știe că mișcarea electronului în afara atomului nu este cuantificată, de aceea energia cedată poate avea orice valoare și spectrul este continuu. Astfel, existența emisiei continue a luminii de către atomi nu afectează principiile ce stau la baza interpretării mișcării electronilor în atomi.

1-217. Din fig. 90 rezultă că, pe măsură ce n crește, diferența dintre energia a două stări determinate de n scade, liniile în spectru confundîndu-se într-o bandă continuă (vezi și fig. 47), variația energiei atomului făcîndu-se practic în mod continuu, așa cum se presupune că ar fi variația energiei în modelul lui Rutherford. Această situație limită este caracteristică tuturor atomilor.

1-218. Sînt posibile 45 tranziții pentru emisia celor șase serii spectrale, inclusiv L.S., vezi și fig. 90.

1-219. Liniile seriei Balmer se află în domeniul vizibil al spectrului. Lungimile de undă ale liniilor spectrale se calculează aplicînd relația 1-119, în care termenul spectral constant este $R/2^2$, iar în termenul spectral curent R/n_f^2 , $n = 3, 4, 5, 6$. „Culorile” emise sînt date în fig. 47: roșu, albastru, indigo și violet.

1-220. Se calculează $\tilde{\nu}_\infty$, aplicînd relația 1-12. Termenul curent R/n_f^2 are în toate cazurile valoarea zero, cîci $n_f = \infty$. Termenul constant R/n_i^2 variază de la o serie la alta, astfel: pentru seria Lyman, $\tilde{\nu}_\infty = R$; Balmer, $\tilde{\nu}_\infty = R/4$; Paschen, $\tilde{\nu}_\infty = R/9$; Brackett, $\tilde{\nu}_\infty = R/16$; Pfund, $\tilde{\nu}_\infty = R/25$; Humphreys, $\tilde{\nu}_\infty = R/36$. Șirul de rapoarte ale numerelor de undă este $1:4^{-1}:9^{-1}:16^{-1}:25^{-1}:36^{-1}$, fiind egal cu raportul invers al pătratelor numărului cuantic principal n și egal cu raportul invers al razelor permise r_n în atomul de hidrogen, după Bohr (vezi și exercițiul 1-6, j). Se vede că pe măsură ce energia nivelului crește (n crește), energia emisă scade, limita seriei deplasîndu-se din uv îndepărtat $\lambda = R^{-1} = 91,17 \text{ nm}$ pentru seria Lyman, în uv apropiat $\lambda = 4/R = 364,7 \text{ nm}$ pentru seria Balmer și apoi în IR pentru celelalte serii: $\lambda = 9/R = 820,6 \text{ nm}$ pentru seria Paschen, $\lambda = 16/R = 1458,7 \text{ nm}$ Brackett, $\lambda = 25/R = 2279,2 \text{ nm}$ Pfund și $\lambda = 36/R = 3282,1 \text{ nm}$ Humphreys. Energia emisă scade de 36 ori. Această situație, cu alte valori absolute ale energiilor, este caracteristică oricărui atom care emite spectrul optic și este determinată de apropierea între ele a energiilor nivelelor superioare (vezi și fig. 90).

1-221. Evident, linia care are termenul spectral constant R/n_i^2 maxim ($n_i = \text{minim}$) și termenul curent zero ($n_f = \infty$). Este limita seriei Lyman (vezi exercițiul 1-220), pentru care $\tilde{\nu}_\infty = R = 1,0967758 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ și $\lambda_\infty = 91,176 \text{ nm}$ corespunzător, $E = hc \tilde{\nu}_\infty = 6,625 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8 \times 1,0968 \times 10^7 = 21,79 \times 10^{-19} \text{ J} = 13,598 \text{ eV}$.

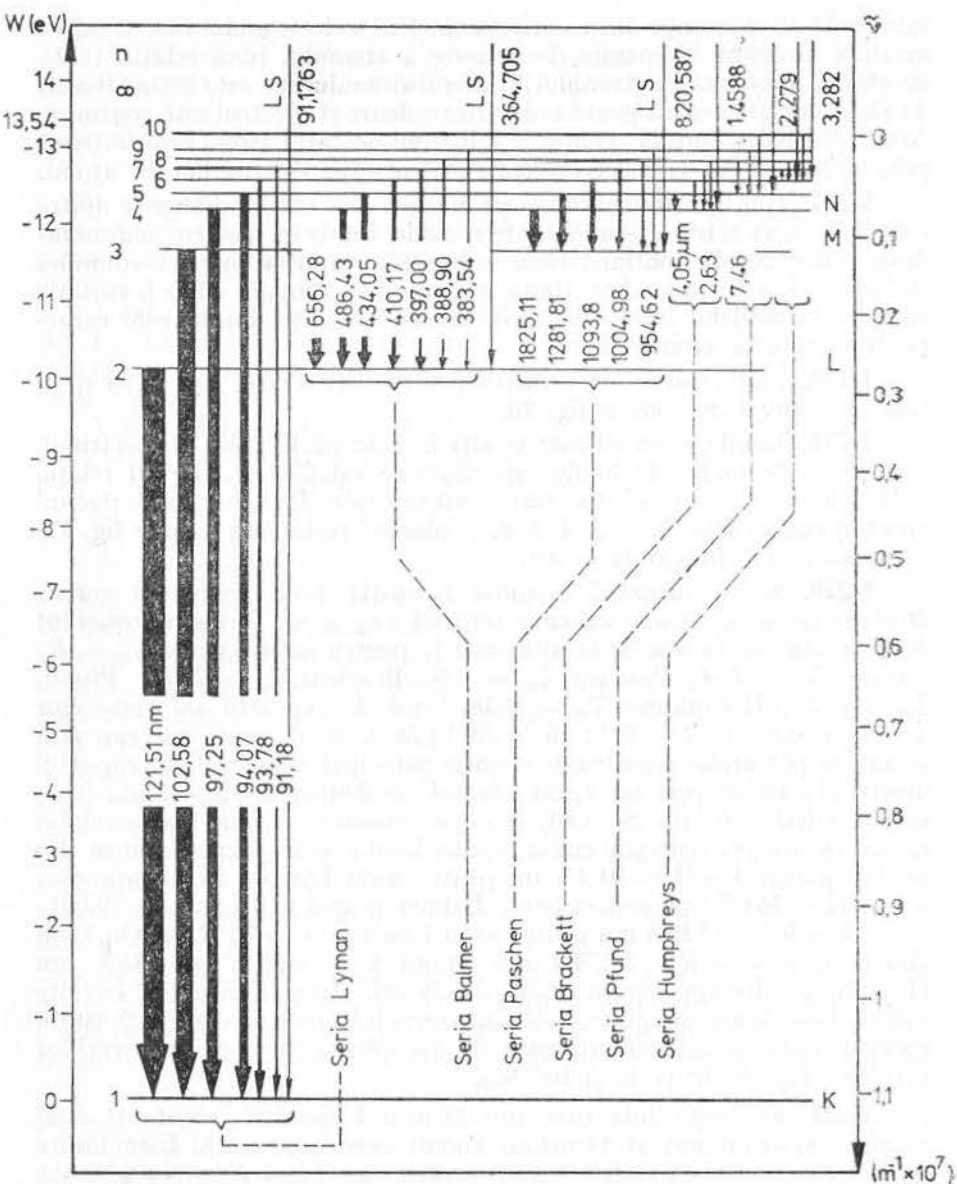


Fig. 90 Diagrama Grotrian a hidrogenului (cu săgeată îngroșată s-au reprezentat liniile spectrale cele mai intense) (ex. 1-217)

1-222. Vezi răspunsul 1-221 și relația 1-20. Pentru a calcula în $\text{kJ} \cdot \text{atom}^{-1}$ se amplifică E cu N — numărul lui Avogadro: $E' = EN = 21,79 \times 10^{-19} \times 6,023 \times 10^{23} \times 10^{-3} = 1,312 \times 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{atom}^{-1}$ sau $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1-223. $\tilde{\nu}_{\infty} = R$, este constanta lui Rydberg (relația 1-12); este numărul de undă cel mai mare care se emite de către hidrogen, valoarea ei putând fi măsurată pe cale spectrală.

1-224. Înlocuind valorile constantelor în relația 1-12, $mc^4/8h^3c\epsilon_0^2 = R$, se obține: $R = 1,0973732 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ care este mai mare cu $5,97 \times 10^3 \text{ m}^{-1}$ decât valoarea spectrală. Diferența provine din faptul că la calcul s-a neglijat masa nucleului (protonului). S-a ținut seamă numai de mișcarea electronului în jurul nucleului, nu și de mișcarea protonului în câmpul electronului. Pentru corecție se introduce în ecuația 1-12 valoarea masei nucleului prin așa-numita „masă redusă”, sau masă ponderată, $\mu = m_e m_n / (m_e + m_n)$ (relația 1-120), în care m_e și m_n — masele electronului și respectiv ale nucleului. Valoarea corectată pentru R este $R' = R/[1 + (m_e/m_n)]$ (relația 1-121). Pentru hidrogen, $R(\text{H}) = R/[1 + (9,109 \times 10^{-31}/1,672 \times 10^{-27})] = 1,0967757 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$. Introducerea corecției de masă îmbunătățește substanțial concordanța dintre valoarea lui R determinată experimental (R_{∞}) și cea calculată, $R(\text{H})$.

1-225. Liniile se deosebesc datorită valorii diferite pentru masa redusă și respectiv pentru constanta lui Rydberg. Pentru H vezi răspunsul la exercițiul 1-224. Pentru deuteriu se aplică relația 1-120 scrisă pentru un nucleu oarecare, cu număr de masă A , $R' = R_{\infty}/[1 + (m_e/A \times N^{-1})]$ (relația 1-121'). Făcând înlocuirile pentru deuteriu (D) cu $A = 2u$, rezultă $R(\text{D}) = 1,0967758 \times 10^7/[1 + (9,109 \times 10^{-31}/2 \times 6,023 \times 10^{-23})] = 1,0970742 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$. Se vede că valoarea lui R , constanta lui Rydberg, este dependentă și de masa nucleului. Deplasarea spre numere de undă mari (lungimi de undă mici) a liniilor spectrale, observată în spectrele diferitelor elemente și datorată creșterii numărului de masă A a izotopului (fenomen cunoscut sub denumirea de „efect izotopic”), permite decelarea și chiar determinarea cantitativă pe cale spectrală a izotopilor. Efectul izotopic maxim îl prezintă izotopii hidrogenului, protiul (H) și deuteriul (D), numărul de masă al D fiind dublu față de cel al protiului.

1-226. a) Da, la punerea în evidență a izotopilor, mai ales la elementele ușoare la care deplasarea liniilor spectrale prin efect izotopic este apreciabilă. Vezi și răspunsul de la exercițiul 1-225. b) Scriind relația 1-121 pentru: $m_e = [(R/R') - 1](A/N)$ (1-122), unde $R' = R(\text{H})$ și făcând înlocuirile, $m_e = [(1,09737/1,09677 - 1) \times (1,00797/6,02294 \times 10^{26})] = 9,15 \times 10^{-31} \text{ kg}$, se obține o concordanță satisfăcătoare cu $9,11 \times 10^{-31} \text{ kg}$ (vezi tabelul de constante).

1-227. Cu relația 1-121, în care A — numărul de masă al izotopului celui mai abundent, se calculează R' . Pentru heliu $R' = R(\text{He}^+) = 1,097373 \times 10^7 / [1 + (6,4864 \times 10^{-4}/4)] = 1,0972225 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$; $100 \Delta R/R = 0,0150 \times 10^7 / 1,097373 \times 10^7 = 0,0136\%$; pentru litu $R'(\text{Li}^{2+}) = 1,097287 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$; $100 \Delta R/R = 0,0078\%$; pentru beriliu $R'(\text{Be}^{3+}) = 1,097335 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$; $100 \Delta R/R = 0,0034\%$. Valorile lui R corectate, practic, coincid cu cele experimentale, determinate din spectrul optic. De exemplu, pentru He^+ , $R_\infty = 1,0972226 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$. Eroarea față de valoarea corectată fiind de cca $0,00001\%$.

1-228. Din relația 1-20 se știe că $E_i = hRcZ^2/n^2$, în care $R = E_i n^2 / hcZ^2$ (relația 1-123). Pentru ionii hidrogenoizi, în stare fundamentală, $n = 1$. Deoarece E_i (vezi anexa 3) se dă în eV și rezultatul se cere în m^{-1} se aplică coeficientul de transformare (e), $R = eE_i n^2 / hcZ^2$. Înlocuind valorile constantelor, se obține: $R = 1,6021 \times 10^{-19} E_i / 6,6255 \times 10^{-34} \times 2,99795 \times 10^8 \times Z^2 = 0,080656 \times 10^7 E_i / Z^2$; pentru $R(\text{He}^+) = 0,080656 \times 10^7 \times 54,403/4 = 1,096698 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$; $R(\text{Li}^{2+}) = 1,097198 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$; $R(\text{Be}^{3+}) = 1,097206 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$; $R(\text{B}^{4+}) = 1,097329 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$; $R(\text{C}^{5+}) = 1,117620 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ și $R(\text{O}^{7+}) = 1,097826 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$. În general, se observă o ușoară creștere a lui R paralel cu masa nucleului, cu excepția carbonului care prezintă o valoare calculată anormal de mare. Valorile obținute diferă întrucâtva de cele determinate spectral (vezi exercițiul 1-227), cele din urmă fiind mai exacte.

1-229. a) Se scrie: $\tilde{\nu} = 4R[(1/4^2) - (1/n_2^2)] = 4,38889 \times 10^7 \times (1/16 - 1/n_2^2) = R(1/4 - 4/n_2^2)$, folosind relația 1-12. Se vede că fiecare a doua linie (cu n_2 -par) coincide cu o linie din seria Balmer (în seria Pickering există un număr dublu de linii față de liniile din seria Balmer, corespunzător valorilor lui n_2 -impare). b) Înlocuind n_2 cu valorile lui pare, pentru $n_2 > 4$, respectiv cu 6 și 8 etc., se obține $\tilde{\nu}_1 = 4,38889 \times 10^7 (1/16 - 1/36) = 0,15239 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ ($\lambda_1 = 656,21 \text{ nm}$); $\tilde{\nu}_2 = 0,20573 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ ($\lambda_2 = 486,07 \text{ nm}$). Liniile corespunzătoare din seria Balmer au $\lambda_1 = 656,28 \text{ nm}$ și $\lambda_2 = 486,13 \text{ nm}$ (vezi fig. 90). c) Cu ajutorul relației 1-124 se calculează puterea de rezoluție $A = 656,21/(656,28 - 656,21) = 9\,374$ și $A_2 = 486,07/(486,13 - 486,07) = 8\,101$. Puterea de rezoluție trebuie să fie de cca $9\,400$, ceea ce pentru spectrografele moderne nu este mult. Cele cu rețea pot avea o putere de rezoluție (putere de separare a liniilor spectrale) până la $100\,000$.

1-230. Cu ajutorul relației 1-119 se determină prima linie și L.S. pentru seriile spectrale ale Be^{3+} localizînd astfel liniile emise în vizibil. Este evident că nu poate fi cazul seriilor cu termenul spectral constant $RZ^2/n^2 = 16R$, $16R/4$, $14R/9$ și R , care se plasează evident în uv (comparați cu seria Lyman pentru hidrogen). Se determină λ pentru prima linie și L.S. cînd $n_1 = 5$. Valoarea lui $R(\text{Be}^{3+})$ corectată se ia

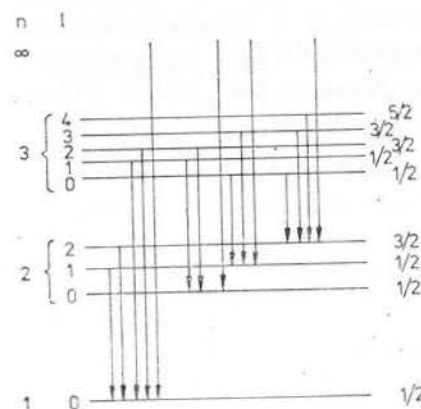


Fig. 91 Tranzițiile posibile între stările determinate de n și j pentru un electron de pe nivelele $n = 1, 2, 3$ (ex. 1-231)

din exercițiul 1-227: $\lambda = 1/16 \times 1,097335 \times 10^7 (1/25 - 1/36) = 466,0 \text{ nm}$ (vizibil); $\lambda_\infty = 3\,645,2 \text{ nm}$ (IR). În domeniul vizibil se emite din această serie prima linie cu λ_1 , deoarece pentru $n_2 = 7$, $\lambda_2 = 1/16 \times 1,097335 \times 10^7 (1/25 - 1/49) = 290,7 \text{ nm}$, linia este deja în uv. Se vor emite, de asemenea, în vizibil linii din seria următoare: $n_1 = 6$; $\lambda_1 = 1/16 \times 1,097335 \times 10^7 (1/36 - 1/49) = 770,5 \text{ nm}$ și $\lambda_2 = 467,8 \text{ nm}$. Cele câteva linii emise de Be^{3+} în spectrul vizibil aparțin unor serii cu $n_1 = 5, 6$ și 7 , mai mare decât în cazul hidrogenului ($n_1 = 2$), deoarece sarcina mare a nucleului provoacă o deplasare puternică a liniilor spre λ mici, seriile din IR ale H mutîndu-se la Be^{3+} în vizibil.

1-231. Tranzițiile posibile sînt date în fig. 91. Sînt posibile $\sum_{n=1}^{n=3} n^2 = 1 + 2^2 + 3^2 = 14$ plus L.S., deci 15 tranziții.

1-232. Sînt interzise de regulile de selecție, fiind tranziții între categorii identice de orbitali, următoarele: b, d, e, f, i, k, ($\Delta l > 1$) (vezi și exercițiul 1-194).

1-233. Sînt admise tranzițiile a, b, d, f, h, și j.

1-234. a) $\text{Li} = [\text{He}]$; $\text{Na} = [\text{Ne}]$; $\text{K} = [\text{Ar}]$; $\text{Rb} = [\text{Kr}]$; $\text{Cs} = [\text{Xe}]$, sarcina fiind $1+$ pentru toate cazurile. b) În formulele de calcul diferă valorile lui n , în termenul spectral constant: pentru Li, $n_1 = 2$, pentru K, $n_1 = 4$, pentru Rb, $n_1 = 5$ și pentru Cs, $n_1 = 6$, fiind numărul cuantic principal al electronului de valență în stare fundamentală.

Pentru potasiu:

$$\left. \begin{aligned} \tilde{\nu} &= [R/(4+s)^2] - [R/(n+p)^2] && \text{seria principală} \\ \tilde{\nu} &= [R/(4+p)^2] - [R/(n+d)^2] && \text{seria difuză} \\ \tilde{\nu} &= [R/(4+p)^2] - [R/(n+s)^2] && \text{seria fină} \\ \tilde{\nu} &= [R/(4+d)^2] - [R/(n+f)^2] && \text{seria fundamentală} \end{aligned} \right\} \begin{aligned} n &= 4, 5, 6, \dots \\ n &= 5, 6, 7 \end{aligned}$$

Pentru cesiu:

$$\left. \begin{aligned} \tilde{\nu} &= [R/(6+s)^2] - [R/(n+p)^2] \\ \tilde{\nu} &= [R/(6+p)^2] - [R/(n+d)^2] \\ \tilde{\nu} &= [R/(6+p)^2] - [R/(n+s)^2] \\ \tilde{\nu} &= [R/(6+d)^2] - [R/(n+f)^2] \end{aligned} \right\} \begin{aligned} n &= 6, 7, 8, \dots \\ n &= 7, 8 \dots \end{aligned}$$

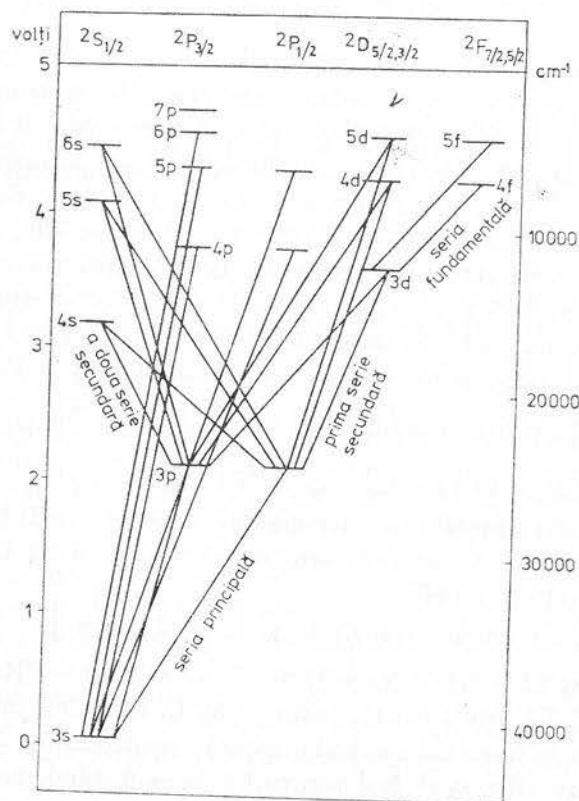


Fig. 92 Diagrama Grotrian pentru sodiu (ex. 1-234 c)

Corecțiile lui Rydberg, s , p , d și f , corespund tocmai valorilor lui $l = 0, 1, 2$ și respectiv 3. Se observă că aceste litere reprezintă simbolurile folosite pentru orbitali, electroni, termeni spectrali, subnivele, când numărul cuantic secundar sau orbital are valorile respective. c) Vezi fig. 92, (Na) și fig. 93 (Cs).

1-235. a) Spre deosebire de spectrele optice, spectrele de raze X sînt date de tranzițiile electronilor din „miezul atomic” cu structură de gaz inert, al atomilor. Se excită un electron interior, de obicei un electron K ($n = 1$). Acesta nu poate fi „promovat” pe un nivel din miezul atomic, deoarece acestea sînt saturate cu electroni. El poate fi plasat numai pe nivelele exterioare, de valență, unde există orbitali liberi, puțini la număr. De aceea, spectrul de absorbție este foarte sărac

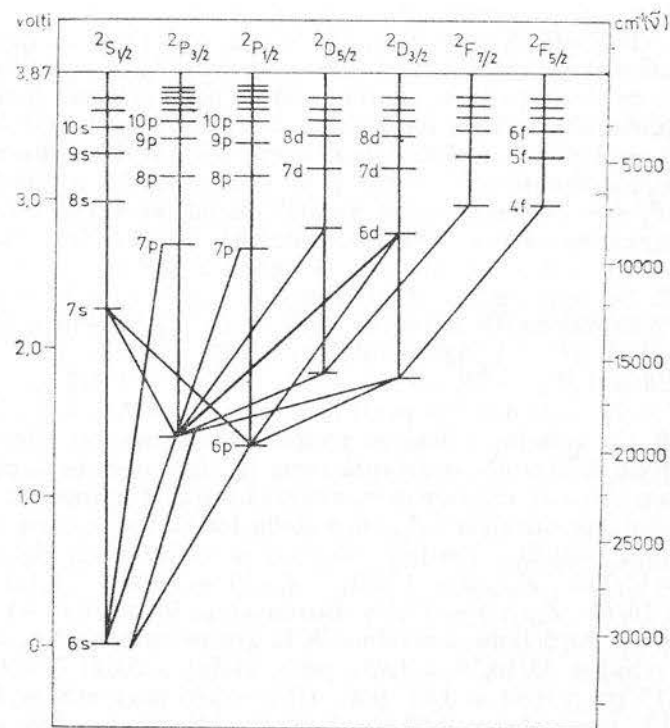


Fig. 93 Diagrama Grotrian pentru cesiu (ex. 1-234 c)

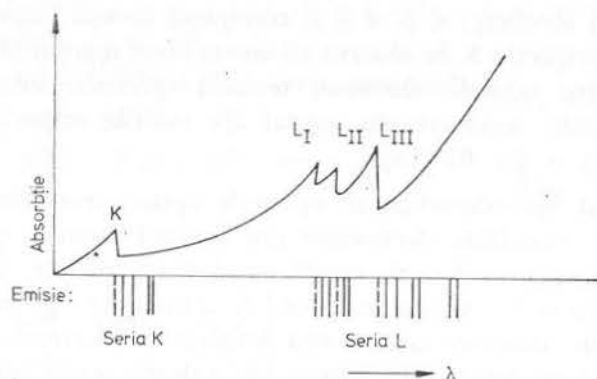


Fig. 94 Seriiile K și L de absorbție și de emisie din spectrul de raze X al elementelor (ex. 1-235)

în linii și nu dă suficiente informații cu privire la structură (fig. 94). De obicei, electronul K ($n = 1$) sau L ($n = 2$) se expulzează din atom cu energii suficient de mari, proces numit ionizare interioară, ceea ce dă un spectru de absorbție în X, continuu. b) 36 linii; șase linii (vezi fig. 89).

1-236. Se scrie relația lui Moseley-Bohr (1-99) pentru Z, știind că $n_1 = 1$, $n_2 = 2$ și $a = 1$. Rezultă $Z = 1 + (4\nu/3Rc)^{1/2}$. Înlocuind valorile termenilor se obține: $Z = 1 + (4 \times 1,935 \times 10^{18}/3 \times 1,097 \times 10^7 \times 3 \times 10^8)^{1/2} = 29$. Este cuprul. Celălalt metal din bronz este staniu. Se calculează cu relația 1-99 frecvența $K\alpha$ pentru Sn, $\nu = (4/3) \times 1,097 \times 10^7 \times 3 \times 10^8 (50 - 1)^2 = 10,535 \times 10^{18} \text{ s}^{-1}$.

1-237. Se scrie relația (1-99) pentru: $a = Z - (4\nu/3Rc)^{1/2}$ (relația 1-125). Făcând înlocuirile se obține pentru linia $K\alpha$ (și pentru toată seria K) $a = 29 - (4 \times 1,935 \times 10^{18}/3 \times 1,097 \times 10^7 \times 3 \times 10^8)^{1/2} = 29 - 28 = 1$ și $a = 29 - (36 \times 2,32 \times 10^{17}/5 \times 1,097 \times 10^7 \times 3 \times 10^8)^{1/2} = 29 - 21,6 = 7,4$ pentru linia $L\alpha$ (și pentru seria L).

1-238. Cu valorile ν date se trasează diagrama variației lui $(\nu)^{1/2}$ în funcție de Z. Rezultă o dreaptă (vezi fig. 89), ceea ce verifică legea lui Moseley. Această creștere demonstrează implicit apropierea stratului K de nucleu. Se calculează Z_{ef} cu metoda lui Slater. Pentru electronul K, $Z_{ef} = Z - 0,30$. Astfel: $Z_{ef}(\text{Na}) = 10,70$; $Z_{ef}(\text{Mg}) = 11,70$; $Z_{ef}(\text{Al}) = 12,70$; $Z_{ef}(\text{Si}) = 13,70$; $Z_{ef}(\text{P}) = 14,70$; $Z_{ef}(\text{S}) = 15,70$; $Z_{ef}(\text{Cl}) = 16,70$; $Z_{ef}(\text{Ar}) = 17,70$. Introducând în relația 1-1, se află raza calculată după Bohr, a nivelului K la aceste elemente: $r_E = r_0 n^2 / Z_{ef}$. Astfel: $r(\text{Na}) = 53/10,70 = 4,95 \text{ pm}$; $r(\text{Mg}) = 53/11,7 = 4,53 \text{ pm}$; $r(\text{Al}) = 4,17 \text{ pm}$; $r(\text{Si}) = 3,87 \text{ pm}$; $r(\text{P}) = 3,61 \text{ pm}$; $r(\text{S}) = 3,37 \text{ pm}$; $r(\text{Cl}) = 3,17 \text{ pm}$; $r(\text{Ar}) = 2,99 \text{ pm}$. Valorile obținute dovedesc contractia nivelului K.

1-239. Vezi răspunsul la exercițiul 1-238 pentru toate cazurile; $a = 1$, se consideră ca fiind constantă pentru fiecare serie din spectrul de raze X al elementelor, în realitate, ea prezintă o ușoară creștere, cu Z (liniile din diagramă se curbează la valori mari ale lui Z).

1-240. Linia cu energia cea mai mare din spectrul cuprului este limita seriei K (K_∞). Energia fotonilor K este: $E = RchZ_{ef}^2 = 1,097 \times 10^7 \times 3 \times 10^8 \times 6,625 \times 10^{-34} \times (29 - 1)^2 = 1,7093 \times 10^{-15} \text{ J}$. Se aproximează prin metoda lui Bohr, cu ajutorul relației (1-10) în care Z se înlocuiește cu Z_{ef} , dacă în atomul de staniu există vreun electron cu această energie de legătură sau ceva mai mică. Prin încercări succesive, se obține pentru un electron din nivelul L, pentru care $Z_{ef} = 50 - (2 \times 0,85 + 7 \times 0,35) = 45,85$; $n_{ef} = n = 2$; $E = 21,78 \times 10^{-19} \times 45,85^2/2^2 = 1,145 \times 10^{-15} \text{ J}$, o energie ceva mai mică decât a liniei K_∞ pentru Cu. Deci atomul de Sn excitat astfel va emite linii începând cu seria L.

1-241. a) Sînt identice, miezul atomic fiind același. b) Din perioada a cincea. c) Crește paralel cu Z_{ef} . d) Crește paralel cu Z_{ef} . e) Este un dublet $K_{\alpha 1}$ și $K_{\alpha 2}$ (vezi fig. 89).

1-242. a) Ultimul element (pînă în prezent $Z = 105$). b) K_∞ . Cu relația lui Moseley (1-99); pentru $n_1 = 1$, $n_2 = \infty$; $a = 1$; $Z = 105$; $\nu = (105 - 1)^2 \times 1,0968 \times 10^7 \times 3 \times 10^8 = 3,559 \times 10^{19} \text{ s}^{-1}$; $E = h\nu = 3,559 \times 10^{19} \times 6,625 \times 10^{-34} = 2,358 \times 10^{-14} \text{ J}$; $\lambda = c/\nu = 3 \times 10^8 / 3,559 \times 10^{19} = 8,43 \times 10^{-12} \text{ m} = 0,00843 \text{ nm}$ (la limita radiației γ). c) Cu creșterea lui Z_{ef} , λ scade.

1-243. Se calculează cu ajutorul relației 1-99 frecvența liniei K_∞ , care corespunde frecvenței de ionizare internă a atomului de Pt ($n_1 = 1$, $n_2 = \infty$; $a = 1$, $Z = 78$), $\nu = 77^2 \times 1,0968 \times 10^7 \times 3 \times 10^8 = 1,951 \times 10^{19} \text{ s}^{-1}$.

1-244. Se calculează energia radiației X produse de iridiul de pe anticatod, relația 1-126. a) Pentru linia K_α , $E = (3/4)Rch(Z - a)^2 = (3/4) \times 1,0968 \times 10^7 \times 3 \times 10^8 \times 6,625 \times 10^{-34} \times (77 - 1)^2 = 9,445 \times 10^{-15} \text{ J}$. b) Pentru linia L_α , $E = (5/36)Rch(Z - a)^2 = (5/36) \times 1,0968 \times 10^7 \times 3 \times 10^8 \times 6,625 \times 10^{-34} \times (77 - 7,4)^2 = 1,467 \times 10^{-15} \text{ J}$. Energia minimă necesară expulzării electronilor K din cadmiu corespunde energiei liniei K_∞ (limita seriei K) și se calculează aplicînd relația 1-126, $E = RchZ_{ef}^2 = 1,0968 \times 10^7 \times 3 \times 10^8 \times 6,625 \times 10^{-34} \times 47^2 = 4,82 \times 10^{-15} \text{ J}$. Excitarea se poate realiza deci cu fotonii K_α , dar nu și cu cei L_α . Energia cinetică se calculează folosind relația 1-119, $E_{ex} = E_i + E_c$; $E_c = E_{ex} - E_i = (9,445 - 4,82) \times 10^{-15} \text{ J} = 2,89 \text{ eV}$, iar cu relația 1-21 se calculează viteza electronului expulzat, $v = [2(9,445 - 4,82) \times 10^{-15} / 9,109 \times 10^{-31}]^{1/2} \approx 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.

1-245. Se calculează cu ajutorul relației 1-127 energia liniei K_{α} pentru W , corespunzătoare ionizării interne a unui electron K , $E = hRcZ_{ef}^2 = 6,625 \times 10^{-34} \times 1,0968 \times 10^7 \times 3 \times 10^8 (74 - 1)^2 = 1,1617 \times 10^{-14} \text{ J} = eU (1-127')$, de unde $U = E/e = 1,1617 \times 10^{-14} / 1,602 \times 10^{-19} = 7,252 \times 10^4 \text{ eV} = 72,52 \text{ keV}$.

1-246. a) Se calculează, aplicând relația 1-99, frecvența radiației absorbite, cu care se calculează energia absorbită pentru ionizarea interioară, $E = h\nu = hRc = 6,625 \times 10^{-34} \times 1,09678 \times 10^7 \times 3 \times 10^8 (56 - 1)^2 = 6,59 \times 10^{-15} \text{ J}$. Se calculează energia cu care s-a excitat atomul: $E = hc/\lambda = 6,625 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8 / 2 \times 10^{-11} = 9,94 \times 10^{-15} \text{ J}$. Diferența $(9,94 - 6,59) \times 10^{-15} = 3,35 \times 10^{-15} \text{ J}$ reprezintă E_c cu care electronul părăsește atomul. **b)** Folosind relația 1-118 se calculează $Z_{ef} = (1,962 \times 10^{-15} / 1,0968 \times 10^7 \times 3 \times 10^8 \times 6,625 \times 10^{-34})^{1/2} = 30$, $Z = Z_{ef} + a = 31$, este galiul.

1-247. În perioade, paralel cu creșterea lui Z și respectiv a lui Z_{ef} , crește energia de legătură nucleu-electron (vezi relația 1-10) și deci crește și E_i (vezi relația 1-101). În grupe, paralel cu Z , crește n și raza atomului, deci energia legăturii dintre nucleu și electron scade (vezi relația 1-10), deci scade și E_i (vezi relația 1-101).

1-248. I) Variația corect reprezentată este **b. II)** Cu valorile din anexa 3 se stabilește următoarea variație a $E_{i(1)}$: $\text{Li} < \text{Be} > \text{B} < \text{C} < \text{N} > > \text{O} < \text{F} < \text{Ne}$. Această variație (analoagă cu cea pentru elementele perioadei a treia), aparent dezordonată, se datorește faptului că $E_{i(1)}$ depinde concomitent atât de Z_{ef} (exercițiul 1-247), cât și de configurația electronică exterioară a atomilor, unde acționează regulile lui Hund. Astfel, pentru $\text{Be} = [\text{He}] \frac{N}{2s}$ (și celelalte elemente din grupa a doua principală), $E_{i(1)}$

este mare, deoarece se îndepărtează un electron dintr-un O.A. sferic ($2s^2$) care are electronii cuplați și deci, conform regulilor lui Hund, prezintă o stabilitate foarte mare. Pentru bor, $\text{B} = [\text{He}] \frac{\uparrow\downarrow}{2s} \frac{\uparrow}{2p}$ (și celelalte elemente din grupa a treia principală), se îndepărtează un electron p singular, care este mult mai slab legat. De aceea $E_{i(1)}$ pentru B este mai mică decât pentru Be. Pentru N (ca și la celelalte elemente din grupa a cincea principală), $E_{i(1)}$ are valoare mare, deoarece configurația atomului, $\text{N} = [\text{He}] \frac{\uparrow\downarrow}{2s} \frac{\uparrow\uparrow\downarrow}{2p}$, prezintă semioocupare, care, conform regu-

lilor lui Hund, reprezintă o stare de stabilitate crescută. La O (ca și la celelalte elemente din grupa a șasea principală), configurația conține un electron în plus față de N, $\text{O} = \text{He} \frac{\uparrow\downarrow}{2s} \frac{\uparrow\downarrow\uparrow}{2p}$, ceea ce determină o

destabilizare a substratului $2p$ și electronul se îndepărtează mai ușor decât la N. Valoarea maximă a $E_{i(1)}$ este la Ne (și în fiecare perioadă pentru G.i. corespunzător), a cărei configurație conform regulilor lui

Hund are stabilitate maximă. Rezultă că, în perioade, elementele grupelor a treia și a șasea au valori ale $E_{i(1)}$ mai mici decât la elementele grupelor învecinate.

1-249. Răspuns corect: c; au configurațiile cele mai stabile (vezi și paragraful D).

1-250. Cel mai greu He, are configurația cea mai stabilă (energia de legătură a electronilor în atom fiind maximă). Cel mai ușor Fr, urmat de Cs.

1-251. Știind că este un element din perioada a patra, se poate calcula Z_{ef} cu relația 1-101, scrisă pentru Z_{ef} ; $n_{ef} = 3,4 (1 - 99')$; $Z_{ef} = (n_{ef}^2 E_i / W_0)^{1/2}$ (relația 1-128). Făcând înlocuirile, $Z_{ef} = (3,4^2 \times 11,84 / 13,6)^{1/2} = 3,17$. Se stabilește apoi configurația exterioară a atomului. Se determină raportul $E_{i(n)} / z_{(n)}$, unde $z_{(n)}$ — sarcina ionului rezultat prin ionizarea de ordinul al n -lea. Se obțin: 11,84 (I); 10,8 (II); 11,9 (III); 12,5 (IV), 12,02 (V); 14,5 (VI); 14,8 (VII); 26,025 (VIII). Evident, elementul are șapte electroni în afara miezului atomic. Fiind în perioada a IV-a se pune problema distribuției între subnivelele $3d$, $4s$ și $4p$. Primele două valori sînt apropiate, fiind vorba de același sub-nivel. Primul electron fiind mai greu de îndepărtat decât al doilea este vorba de doi electroni cuplați $4s^2$, ceilalți fiind electroni $3d^5$. Se calculează σ pentru primul electron, prin metoda lui Slater (paragraful D): $\sigma = (2 + 8) + (8 + 5 \times 0,085 \times 0,35) = 21,40$; $Z = Z_{ef} + \sigma = 3,17 + 21,4 = 24,57 \approx 25$. Este manganul.

1-252. Raportul $E_{i(n)} / z_{(n)}$ are următoarele valori: 7,4 (I); 7,5 (II); 10,6 (III); 10,52 (IV). Ultimii doi electroni se îndepărtează mult mai greu decât primii, ionul Pb^{2+} este mult mai stabil decât Pb^{4+} .

1-253. Ca și în cazul Pb, la Tl, raportul E_i / z este de 6,10 (I); 10,21 (II) și 9,9 (III). Evident ionul Tl^+ (talos) se formează cel mai ușor și este cel mai stabil.

1-254. Se determină în toate cazurile raportul E_i / z . Pentru Li: 5,4 (I) și 37,5 (II), al doilea electron este într-un nivel interior — în cel mai stabil nivel (K). Pentru Be: 9,3 (I) și 9,1 (II) — cei doi electroni sînt din același orbital ($2s^2$). Pentru B: 8,3 (I) și 12,6 (II), primul electron este un electron solitar pe un subnivel $2p$ ($2p^1$), care se îndepărtează relativ ușor; cel de al doilea electron este un electron cuplat pe orbitalul $2s$ ($2s^2$). Pentru O: 13,6 (I) și 17,6 (II). Primul electron este al patrulea din subnivelul $2p$ ($2p^4$), fiind unul în plus față de semioocupare; cel de al doilea electron se îndepărtează dintr-un subnivel semiocupat ($2p^3$), care conform regulilor lui Hund este foarte stabil.

1-255. Valorile energiilor de ionizare se iau din anexa 3. Se calculează folosind relația 1-20 scrisă pentru un mol $E' = E_{i(1)} \times N \times e \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (relația 1-129); **a)** $E_i(\text{Li}) = 5,39 \times 6,023 \times 10^{23} \times 1,602 \times 10^{-19} \times 10^{-3} = 520 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; **b)** 375,3; **c)** 1 680; **d)** 1 007; **e)** 2 080; **f)** 1 036,8; **g)** 2 371,7 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1-256. Aplicând relația 1-129, scrisă pentru un gram, $E_i'' = E_{i(I)} Ne/A$ (relația 1-129'), se determină pentru Na: $E_i'' = 5,138 \times 6,023 \times 10^{23} \times 1,602 \times 10^{-19} \times 10^{-3}/23 = 21,55 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1-257. Din anexa 4 se află afinitatea pentru electron a clorului $A(\text{Cl}) = 3,61 \text{ eV}$, cu care se calculează: $10^{-3} A_e N = 10^{-3} \times 3,61 \times 1,602 \times 10^{-19} \times 6,023 \times 10^{23} = 348,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Energia de ionizare a sodiului (din anexa 4) este $E_{i(I)} = 5,138 \text{ eV}$ sau $10^{-3} \times 5,138 \times 1,602 \times 10^{-19} \times 6,023 \times 10^{23} = 495,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Cantitatea teoretică de sodiu care se poate ioniza: $348,3/495,7 = 0,7$ moli (70% din numărul ionilor clorură formați). Deci formarea perechilor de ioni de Na^+ și Cl^- în stare gazoasă, din atomii de Na și Cl, este deficitară sub aspect energetic (este un proces endergonic sau endoterm).

1-258. Cantitatea de 11,7 g reprezintă $11,7/58,5 = 0,2$ moli NaCl . Din exercițiul 1-257 rezultă că pentru formarea unui mol de $\text{Na}^+ \text{Cl}^-$, în condițiile din enunț, este necesar un aport din exterior de $495,7 - 348,3 = 147,4 \text{ kJ}$. Pentru 0,2 moli se cheltuiesc $0,2 \times 147,4 = 29,48 \text{ kJ}$.

1-259. Pentru a ioniza un atom-g de clor, se consumă, conform relației 1-129, $E_i = 13,01 \times 1,602 \times 10^{-19} \times 6,023 \times 10^{23} \times 10^{-3} = 1\,255,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Pentru un atom-g de Br, $E_i = 1\,142,4 \text{ kJ} \cdot \text{atom-g}^{-1}$. Considerînd X atom-g de Cl și Y atom-g de Br, se poate scrie: $1\,255,3X + 1\,142,4Y = 2\,436$. Pe de altă parte, la formarea unui atom-g de anioni clorură se degajă: $-A_{\text{Ne}} \times 10^{-3} = -3,61 \times 6,023 \times 10^{23} \times 1,602 \times 10^{-19} \times 10^{-3} = -348,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ și pentru un atom-g de bromură: $-324 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Se poate scrie: $348,3X + 324Y = 711,6$. Se rezolvă sistemul de ecuații. Se obține $X = \text{Cl} = 0,92 \text{ atom-g} = 0,46$ moli, $Y = \text{Br} = 1,21 \text{ atom-g} = 0,6$ moli.

1-260. Răspuns corect: a) II; b) II; c) III și I'; d) II și III'; e) I.

1-261. a) Se poate considera că în stare gazoasă atomii sînt izolați și electronii lor se află numai sub influența propriului nucleu, ei fiind în starea lor fundamentală (la temperaturi nu prea mari). În stare solidă, atomii se influențează reciproc, electronii se află atît în câmpul propriului nucleu, cît și al nucleelor învecinate, ceea ce provoacă la electronii exteriori (de valență) o stare ușor excitată și deci expulzarea lor necesită o cheltuială mai mică de energie. b) Cu ajutorul relației 1-108 se calculează λ_0 — lungimea de undă corespunzătoare pragului fotoelectric (adică corespunzătoare energiei minime cu care se poate extrage electronul din atom): $\lambda_0 = hc/eE_0$. Pentru Li, $\lambda_0 = 6,625 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8 / 1,602 \times 10^{-19} \times 2,38 = 521,3 \text{ nm}$; Na, $\lambda_0 = 532,5 \text{ nm}$; K, $\lambda_0 = 466,4 \text{ nm}$; Rb, $\lambda_0 = 582,5 \text{ nm}$ și Cs, $\lambda_0 = 642,8$. Se vede că pentru toate metalele alcaline, pragul fotoelectric corespunde luminii vizibile. Pe măsură ce raza atomică crește, metalul alcalin se excită mai ușor (λ_0 crește).

1-262. Vezi răspunsul la exercițiul 1-261.

1-263. Se scrie relația 1-107, folosind pentru energie relația lui Planck, $E = h\nu = hc/\lambda$; înlocuind în relația 1-107, se obține: $hc/\lambda = hc/\lambda_0 + hc/\lambda_c$; împărțind la hc , rezultă: $1/\lambda = 1/\lambda_0 + 1/\lambda_c$ (relația 1-131), iar $\lambda_c = 1/[(1/\lambda) - (1/\lambda_0)] = 1/[(1/300) - (1/642,8)] = 562,5 \text{ nm}$ (se ia valoarea lui λ_0 calculată în exercițiul 1-262). Aplicînd relația $E_c = mv^2/2 = hc/\lambda_c$, se calculează $v = (2hc/\lambda_c m)^{1/2} = 2 \times 6,625 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8 / 5,625 \times 10^{-7} \times 9,109 \times 10^{-31}^{1/2} = 8,81 \times 10^5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.

1-264. Se scrie relația 1-131 pentru frecvență $\nu = \nu_0 + \nu_c$. Se calculează ν_c cu relația lui Planck: $E_c = h\nu_c = mv^2/2$; $\nu_c = mv^2/2h = 9,109 \times 10^{-31} \times 2^2 \times 10^{10} / 2 \times 6,625 \times 10^{-34} = 2,75 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$, $\nu = c/\lambda_0 + \nu_c = 3 \times 10^8 / 5,625 \times 10^{-7} + 2,75 \times 10^{13} = 5,61 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$.

1-265. Aplicînd relația 1-131 se calculează $\lambda_0 = [1/(1/\lambda - 1/\lambda_c)]$; $\lambda_c = 2hc/mv^2$ și $\lambda_0 = 1/[(1/\lambda) - mv^2/2hc] = 1/[(1/6 \times 10^{-8}) - (9,10 \times 10^{-31} \times 2,52^2 \times 10^{12} / 2 \times 6,62 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8)] \approx 470 \text{ nm}$. Comparînd cu valorile obținute în exercițiul 1-261, se determină că este potasiul.

1-266. Se calculează folosind relațiile 1-19 și 1-107 energia cinetică a fotoelectronilor: $E = E_0 + E_c$; $E_c = E - E_0 = hc/\lambda - E_0 = (6,625 \times 10^{-34} \times 10^8 / 10^{-7}) - 2,66 \times 1,60 \times 10^{-19} = 2,369 \times 10^{-19} \text{ J}$. Se calculează energia necesară ionizării interne a Na cu ajutorul relației 1-127, $E_{(\text{Koc})} = hRc(Z - a)^2 = 6,625 \times 10^{-34} \times 1,0968 \times 10^7 \times 3 \times 10^8 (11 - 1)^2 = 2,180 \times 10^{-16} \text{ J}$. Energia fotoelectronilor este de aproximativ 1 000 de ori mai mică decît energia necesară ionizării interioare a Na, deci ei nu se pot folosi.

1-267. Cu ajutorul relației 1-112 se determină diferența $\bar{X}_A - \bar{X}_B$ pentru legătura H—Cl, $|\bar{X}_{\text{Cl}} - \bar{X}_{\text{H}}| = 0,1[432 - 0,5(243 + 430)]^{1/2} = 0,98$; pentru H—Br, $|\bar{X}_{\text{Br}} - \bar{X}_{\text{H}}| = 0,1[366 - 0,5(193 + 430)]^{1/2} = 0,74$; pentru H—I, $|\bar{X}_{\text{I}} - \bar{X}_{\text{H}}| = 0,1[299 - 0,5(151 + 430)]^{1/2} = 0,29$; $|\bar{X}_{\text{F}} - \bar{X}_{\text{I}}| = 0,1[281 - 0,5(158 + 151)]^{1/2} = 1,12$; $|\bar{X}_{\text{Li}} - \bar{X}_{\text{H}}| = 0,1[418 - 0,5 \times (111 + 430)]^{1/2} = 1,21$. Se obține următorul sistem de ecuații:

$$\begin{aligned} |\bar{X}_{\text{Cl}} - \bar{X}_{\text{H}}| &= 0,98 & |\bar{X}_{\text{I}} - \bar{X}_{\text{H}}| &= 0,29 & |\bar{X}_{\text{H}} - \bar{X}_{\text{Li}}| &= 1,21 \\ |\bar{X}_{\text{Br}} - \bar{X}_{\text{H}}| &= 0,74 & |\bar{X}_{\text{F}} - \bar{X}_{\text{I}}| &= 1,12 \end{aligned}$$

Este un sistem de cinci ecuații cu șase necunoscute, care se rezolvă folosind standardul arbitrar ales de Pauling $\bar{X}_{\text{Li}} = 1$. Înlocuind se obține $\bar{X}_{\text{H}} = 2,2$, $\bar{X}_{\text{Cl}} = 3,2$; $\bar{X}_{\text{Br}} = 2,9$; $\bar{X}_{\text{I}} = 2,5$; $\bar{X}_{\text{F}} = 3,6$. Aceste valori concordă satisfăcător cu cele date de L. Pauling (anexa 5).

1-268. Folosind relația 1-113 se determină valorile pentru $\bar{X}_{\text{E}} = \bar{X}_{\text{F}} = (17,42 + 3,45)/6,3 = 3,31$; $\bar{X}_{\text{Cl}} = (13,01 + 3,61)/6,3 = 2,64$; $\bar{X}_{\text{Br}} = (11,84 + 3,36)/6,3 = 2,41$; $\bar{X}_{\text{I}} = (10,45 + 3,06)/6,3 = 2,14$. Valorile obținute prin metoda lui Mulliken sînt ceva mai mici ca valorile din scara lui Pauling. Se poate considera că există o bună concordanță între cele două scări de electronegativități care folosesc metode de

calcul diferite. Principalul dezavantaj al metodei lui Mulliken constă în dificultățile întâmpinate la determinarea afinității pentru electron a elementelor. De asemenea, valorile obținute mai sînt grevate de imprecizii datorită faptului că E și A se referă la transferul de electroni între O.A. În moleculă aceștia devin O.M. și energia lor se poate determina numai cu aproximație.

1-269. Cu ajutorul relației 1-115 se determină $\bar{X}_E$. Pentru fluor, $r_F = 0,72 \times 10^{-10}$ m și $Z_{ef} = 9 - (2 \times 0,85 + 6 \times 0,35) = 5,2$, $\bar{X}_F = (0,359 \times 10^{-20} \times 5,2/0,72^2 \times 10^{-23}) + 0,744 = 4,34$; pentru clor, $r_{Cl} = 0,99 \times 10^{-10}$ m, $Z_{ef} = 17 - (2 + 8 \times 0,85 + 6 \times 0,35) = 6,1$, $\bar{X}_{Cl} = (0,359 \times 10^{-20} \times 6,1/0,99^2 \times 10^{-23}) + 0,744 = 2,98$; pentru brom, $r_{Br} = 1,14 \times 10^{-10}$ m, $Z_{ef} = 35 - (10 + 18 \times 0,85 + 6 \times 0,35) = 7,6$, $\bar{X}_{Br} = (0,359 \times 10^{-20} \times 7,6/1,14^2 \times 10^{-23}) + 0,744 = 2,84$; pentru I, $r_I = 1,33 \times 10^{-10}$ m; $Z_{ef} = 53 - (28 + 18 \times 0,85 + 6 \times 0,35) = 7,6$; $\bar{X}_I = (0,359 \times 10^{-20} \times 7,6/1,33^2 \times 10^{-20}) + 0,755 = 2,29$. Valorile obținute concordă satisfăcător cu scara lui Pauling. Este metoda cu cea mai largă aplicabilitate, existînd metode pentru determinarea valorilor lui Z_{ef} și ale razei covalente a elementelor. Principalul neajuns constă în aceea că raza covalentă a unui atom în general nu este aceeași în toți compușii lui, rezultînd pentru unul și același element coeficienți de electronegativitate diferiți. În același timp însă, se poate determina electronegativitatea elementului în diferiți compuși.

1-270. Prin metoda lui Pauling $X_K = 2,1 - 0,1[182 - 0,5(430 + 182)]^{1/2} = 0,98$. Prin metoda lui Mulliken $X_K = [3,89 + (67,15 \times 6,24 \times 10^{21}/6,023 \times 10^{23})]/6,3 = 0,73$. Prin metoda lui Allred și Rochow: $r_K = 1,96 \times 10^{-10}$ m; $Z_{ef} = 19 - (10 + 8 \times 0,85) = 2,2$; $X_K = (0,359 \times 10^{-20} \times 2,2/1,96^2 \times 10^{-20}) + 0,744 = 0,95$. Cea mai bună concordanță rezultă între valorile calculate prin metoda lui Pauling și Allred și Rochow. Valoarea calculată prin metoda lui Mulliken este mai mică (vezi și exercițiul 1-268).

1-271. a) Scade, deoarece r — raza covalentă, care reprezintă distanța la nucleu al electronilor periferici, crește (vezi și relația lui Allred și Rochow 1-115). b) Variaza dezordonat, deoarece r — raza covalentă are o variație dezordonată. c) Crește monoton (paralel cu Z_{ef} și invers cu r — raza covalentă). d) Variaza mai puțin regulat. Astfel, pentru elementele blocului sp se înregistrează aceeași creștere continuă a electronegativității, ca și la perioadele anterioare. Această variație este întreruptă (între blocul s și blocul p) la elementele blocului d , la care electronegativitatea prezintă o fluctuație aparent dezordonată a valorilor, ele oscilînd în jurul valorii medii de $\bar{X} = 1,6$. În perioada a treia, diferența dintre coeficienții de electronegativitate pentru Mg (grupa a doua principală) și Al (grupa a treia principală) este de 0,3, pe cînd în perioada a patra, diferența între Ca și Ga este de 0,6, aceasta fiind determinată

de contracția învelișului $3d$, care determină valoare mai scăzută a razei covalente la Ga decît este normal și deci valoarea mai mare a coeficientului de electronegativitate $\bar{X}_{Ga}$. e) Variaza dezordonat. Astfel, în blocul sp și blocul d se înregistrează aceeași variație ca și în perioada a patra și a cincea. Deosebirea constă în faptul că între elementul din grupa a treia, La și elementul din grupa a patra, Hf se găsește grupul celor 14 lantanoide, la care electronegativitățile sînt practic aceleași ($\bar{X}_E = 1,1$ și $1,2$); o altă deosebire constă în faptul că, între elementul Ba din blocul $6s$ (grupa a II-a a) și elementul Tl din blocul $6p$ (grupa a III-a a), diferența dintre electronegativități este cea mai mare: $1,8 - 0,9 = 0,9$, fiind determinată de contracția puternică a O.A. $4f$ (cunoscută sub denumirea de „contracția lantanoidelor”), care determină o valoare mare pentru $\bar{X}_{Tl}$.

1-272. a) F (din grupa a șaptea principală, perioada a doua) și respectiv Fr și Cs (din grupa întâi principală, perioadele a șasea și a șaptea respectiv). b) Raza atomică și sarcina nucleară efectivă (vezi și relația lui Allred și Rochow 1-115). c) Mare. d) Este minimă.

1-273. Vezi configurațiile electronice ale atomilor, în anexa 2. Se reprezintă stratul de valență astfel: $F^- = [Ne]$; $S^{2-} = [Ar]$ etc. La fel se reprezintă și celelalte configurații. a) Singurul ion paramagnetic este Co^{3+} ; b) pentru $Co^{3+} = [Ar] \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow$ se calculează momentul magnetic aplicînd relația 1-48'' din mecanica cuantică, unde $S = 4 \times 1/2 = 2$ și $\vec{M}_S = 2,0023[2(2 + 1)]^{1/2} \mu_0 = 4,90 \mu_0$ (valoarea egală cu media valorilor obținute experimental).

1-274. Pentru atomii elementelor din blocurile d și f , care au un număr n relativ mare de electroni neîmperecheați, fiecare cu spinul $s = 1/2$, și cu spinul total $S = n/2$, momentul total depinde în principal de spin și în mai mică măsură de momentul orbital. Astfel, în relația pentru momentul magnetic total al atomului (1-50''), $\vec{M}_J = g[J(J+1)]^{1/2} \mu_0$, J se poate înlocui cu S (numărul cuantic de spin total) și rezultă $\vec{M}_S = 2\{(n/2)[(n/2) + 1]\}^{1/2} \mu_0$, sau $\vec{M}_S = [n(n+2)]^{1/2} \mu_0$ (relația 1-116), unde n — numărul electronilor neîmperecheați. Magnetismul se exprimă în μ_0 , folosind pentru calcul relația 1-116. a) $4,90 \rightarrow 3,87 \rightarrow 2,83$; b) $4,90 \rightarrow 5,92$; c) $0,00 \rightarrow 1,73$; d) $4,90 \rightarrow 3,87$; e) și f) $0,00 \rightarrow 0,00$.

1-275. Se calculează $\vec{M}_S$ cu ajutorul relației 1-116. Se transformă apoi în $A \cdot m^2$ folosind valoarea lui μ_0 (exercițiul 1-30). Vezi tabelul 14. Momentul magnetic al elementelor $3d$ crește în perioadă la primele patru elemente, are valoare maximă la crom și descrește apoi pînă la Zn care are momentul magnetic nul, avînd toți electronii cuplați.

Tabelul 14

Momentele magnetice ale elementelor 3d (exercițiul 1-275)

Simbol	Configurație 3d	n	$\vec{M}_s$ (in μ_B)	$\vec{M}_s$ (10^{-24} A · m ²)
Sc	3d ¹	1	1,73	16,04
Ti	3d ²	2	2,83	26,24
V	3d ³	3	3,87	35,89
Cr	3d ⁵	6	6,93	64,26
Mn	3d ⁵	5	5,92	54,90
Fe	3d ⁶	4	4,90	45,44
Co	3d ⁷	3	3,87	35,89
Ni	3d ⁸	2	2,83	26,24
Cu	3d ¹⁰	1	1,73	16,04
Zn	3d ¹⁰	0	0,00	0,00

1-276. a) În combinații nu există decât anioni diamagnetici, pot exista anioni paramagnetici, în stare excitată, instabilă, de exemplu: O_2^- , N_2^- etc. b) Nu există în combinații stabile.

1-277. a) Cu ajutorul relației 1-117' se calculează raza medie a atomului de heliu: $\bar{r}(He) = (-\chi^{dia}/2,828 \times 10^8)^{1/2} = (2,44 \times 10^{-12}/2,828 \times 10^8)^{1/2} = 0,929 \times 10^{-10}$ m; pentru comparație, vezi anexa 1. b) Pentru celelalte gaze inerte $\bar{r}(Ne) = 1,31 \times 10^{-10}$ m; $\bar{r}(Ar) = 1,74 \times 10^{-10}$ m; $\bar{r}(Kr) = 1,89 \times 10^{-10}$ m și $\bar{r}(Xe) = 2,09 \times 10^{-10}$ m; raza atomilor crește în grupă, paralel cu Z, datorită creșterii numărului de straturi electronice (parametrul radial al funcțiilor de undă orbitale exterioare are valori din ce în ce mai mari (vezi și fig. 66). c) Tot cu ajutorul relației (1-117') se determină și razele ionilor monoatomici: $\bar{r}(F^-) = 0,72 \times 10^{-10}$ m; $\bar{r}(Cl^-) = 1,81 \times 10^{-10}$ m; $\bar{r}(Br^-) = 1,95 \times 10^{-10}$ m; $\bar{r}(I^-) = 2,1 \times 10^{-10}$ m. Raza anionilor halogenură crește paralel cu Z, din aceleași cauze ca și la moleculele monoatomice de gaz inert (punctul b). d) $\chi_{md} = 5,54 \times 10^{-12}$ pentru O^{2-} și $9,57 \times 10^{-12}$ pentru S^{2-} . Și la anionii divalenți raza ionică crește în grupă.

1-278. Folosind relația 1-117' se determină raza medie a atomilor și ionilor, înlocuind în relație valoarea lui χ_{md} (vezi și exercițiul 1-277). Se obțin valorile $\bar{r}(O) = 0,72 \times 10^{-10}$ m; $\bar{r}(O^{2-}) = 1,40 \times 10^{-10}$ m;

$\bar{r}(Mg) = 1,60 \times 10^{-10}$ m și $\bar{r}(Mg^{2+}) = 0,65 \times 10^{-10}$ m. a) Se vede că raza anionului este mai mare decât raza atomului, deoarece Z_{ef} scade (crește numărul de electroni), astfel, pentru un electron 2p din învelișul oxigenului, $Z_{ef} = 8 - (2 \times 0,85 + 5 \times 0,35) = 4,55$, pentru un electron 2p din învelișul anionului oxid, $Z_{ef} = 8 - (2 \times 0,85 + 7 \times 0,35) = 3,85$. Aceasta determină o „destindere” a învelișului de electroni, deci creșterea razei. b) Raza cationului este mai mică decât raza atomului. Aceasta se datorește în parte creșterii valorii lui Z_{ef} prin ionizare. Astfel, pentru un electron 3s la atomul de magneziu, $Z_{ef} = 12 - (2 + 6 \times 0,85 + 0,35) = 4,55$, pe când la cationul magneziu pentru un electron 2p, $Z_{ef} = 12 - (2 \times 0,85 + 7 \times 0,35) = 7,85$, deci mult mai mare, ceea ce determină o contracție puternică a miezului atomic rămas. În plus, se pierde electronii de pe o pătură ($n = 3$), rămânând numai electronii din miezul atomic (și acela contractat) ceea ce determină o micșorare puternică a dimensiunii. Într-adevăr, raza cationului este mai mică decât jumătate din raza atomului neutru. Se poate generaliza: $r_+ < r_a < r_-$ (r_a — raza atomului neutru).

1-279. a și b) Raza ionilor variază în același sens cu raza atomică, adică scade ca și aceasta, paralel cu creșterea lui Z_{ef} .

1-280. Valoarea energiei de ionizare, a coeficientului de electro-negativitate, a afinității pentru electron, a potențialului normal de oxidare pozitiv, a frecvenței și energiei liniilor spectrale din spectrele optice și de raze X.

1-281. a) În diagrama din fig. 11 este reprezentată variația razei atomice a elementelor, ceea ce se recunoaște după faptul că maximele sînt ocupate de către metalele alcaline, iar minimele de către elementele grupei a șaptea principală, halogenii, și metalele tranzitionale; gazele inerte ocupă o poziție aproape de vîrf, datorită forțelor slabe care unesc atomii lor (vezi cap. II, paragraful I). b) În diagrama din fig. 12 este reprezentată variația energiei (potențialului) de ionizare al primului electron, care prezintă valori maxime pentru gazele inerte și valori minime pentru metalele alcaline, iar între aceste elemente se înregistrează unele neregularități ale E_i în perioadă, determinate de acțiunea regulilor lui Hund (vezi și exercițiul 1-248). c) În perioade, r_a scade odată cu creșterea lui Z_{ef} . În grupele principale, ea crește paralel cu creșterea numărului de pături electronice, iar în grupele secundare variația este dezordonată, datorită contracției orbitalilor $(n-1)d$ și mai ales $(n-2)f$ în cursul populării lor cu electroni. În cele mai multe cazuri, de la elementul perioadei a patra la a cincea, r_a crește, apoi scade sau crește foarte puțin. Atît r_a , cît și E_i depind de Z_{ef} . d) Energia de ionizare a primului electron crește în perioade, paralel cu creșterea lui Z_{ef} și descreșterea r_a , deoarece electronii apropiindu-se de nucleu sînt reținuți mai puternic de către acesta. La grupele a treia și a șasea principale se înregistrează valori mic-

șorate ale $E_{i(1)}$, determinate de existența a câte unui electron în plus, față de structura anterioară, mai stabilă. În grupele principale, E_i scade paralel cu creșterea numărului de pături electronice. În grupele secundare, E_i prezintă o variație dezordonată, inversă variației r_a . e) Cînd r_a scade, E_i crește și invers.

1-282. I. Configurația La, vezi anexa 2; face parte din blocul de elemente d ($5d$), este un element tranzițional. **II.** $\text{La}^{3+} = [\text{Xe}]$; are configurație de gaz inert. **III.** Conform regulii $(n+l)$ minim, E.D. este într-un orbital $5d$, pentru care $n = 5$, $l = 2$, $m = 2$; $\Psi 522$ sau $\Psi 5d_{x^2-y^2}$. **IV.** Pentru E.D., $Z_{ef} = 57 - 54 = 3,0$. Pentru un electron $6s$, $Z_{ef} = 57 - (46 + 9 \times 0,85 + 0,35) = 3,0$. Deși cele două valori sînt egale, din succesiunea grupurilor „Slater” rezultă că E.D. este un electron interior, aflat într-un orbital $(n-1)d$. **V.** Pentru primul electron îndepărtat din atom la ionizare: $n = 6$, $l = 0$, $m = 0$, $s = -1/2$; $\Psi 600(-1/2)$; pentru al doilea electron îndepărtat prin ionizare: $n = 6$, $l = 0$, $m = 0$, $s = 1/2$; $\Psi 600(1/2)$; al treilea electron îndepărtat prin ionizare este E.D. (vezi punctul III). **VI.** Numerele cuantice totale și multiplicitățile acestora se stabilesc prin cuplajul normal (Russel-Saunders). Pentru atomul neutru La: $L = l = 2$; $S = 1/2$; $2S + 1 = 3$; $J = L - S = 3/2$; $2L + 1 = 4$. Simbol $^3D_{3/2}$; pentru cationul La^{3+} : $L = 0$; $S = 0$; $2S + 1 = 1$; $J = 0$; $2J + 1 = 1$; simbol 1S_0 ; multiplicitatea de spin este mai mare la atomul neutru, care are un electron necuplat; numărul de stări scindate în cîmp magnetic rezultă din multiplicitatea lui J , care este de asemenea mai mare la atomul neutru decît la cationul său.

VII. Vezi fig. 95 b. **VIII.** Pentru La, $\vec{\mu}_s = [n(n+2)]^{1/2} \mu_0 = 1,73 \mu_0$ sau $1,73 \times 9,273 \times 10^{-24} = 1,60 \times 10^{-23} \text{ A} \cdot \text{m}^2$. Pentru La^{3+} , $\vec{\mu}_s = 0$. Atomul de La este paramagnetic, pe cînd cationul său La^{3+} este diamagnetic.

IX. $\nu(K\alpha) = Rc(1-1/2^2)(Z-1)^2 = 1,0968 \times 10^7 \times 3 \times 10^8(3/4) 56^2 = 7,739 \times 10^{18} \text{ s}^{-1}$; $E = h\nu = 7,739 \times 10^{18} \times 6,625 \times 10^{-34} = 5,127 \times 10^{-15} \text{ J} = 51,27 \text{ kJ} = 48,28 \text{ eV}$; $\lambda = c/\nu = 3 \times 10^8 / 7,74 \times 10^{18} = 0,1292 \times 10^{-10} \text{ m} = 0,013 \text{ nm}$; este o radiație X dură. **X.** Spectrele de raze X ale La și La^{3+} diferă neesențial (pot fi considerate practic identice). Apar deosebiri în numărul de linii (mai puține la La^{3+}) din cauza numărului diferit de electroni, la La^{3+} nemaexistînd tranzițiile de pe orbitalii $5d$ și $6s$. De asemenea, ionizarea provoacă o ușoară creștere a lui Z_{ef} , care mărește întrucîtva energia de legătură a electronilor în atomi (micșorează energia lor totală) și deci liniile apar la λ ceva mai mici. Diferența de energie este însă atît de mică încît practic nu se decelează. **XI.** Corespunde energiei limitei seriei K (linia K_∞): $E(K_\infty) = h\nu =$

$= hRc(1 - 1/\infty) Z_{ef}^2 = 6,625 \times 10^{-34} \times 1,0968 \times 10^7 \times 3 \times 10^8 \times 56^2 = 4,539 \times 10^{-14} \text{ J} = 2,827 \times 10^5 \text{ eV}$; $\lambda = c/\nu = 90 \text{ pm} = 0,09 \text{ nm}$.

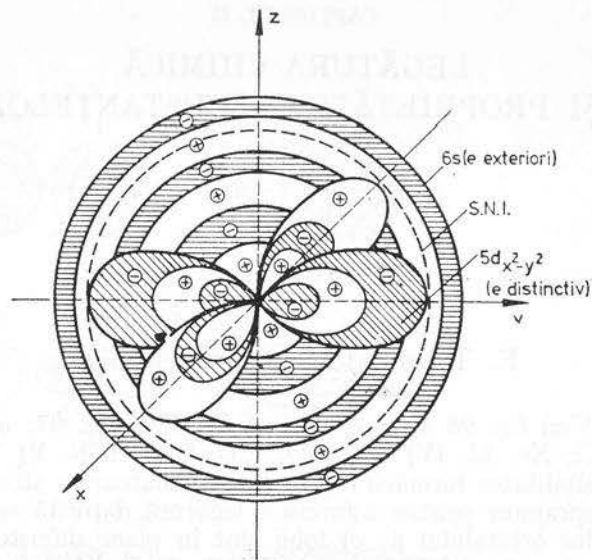


Fig. 95 Reprezentarea în coordonate $OxOyOz$ a orbitalilor exteriori ai lantanului în care se află electronii de valență inclusiv electronul distinctiv. Pentru o reprezentare riguroasă se rezolvă funcțiile proprii ale O.A. și se determină r (parametrii radiali) ai funcțiilor de undă (ex. 1-282 VII)

Corespunde unei radiații X foarte dure. **XII.** $E = E_i = 13,6 Z_{ef}^2/n^2 = 13,6 \times (57 - 0,3)^2 = 0,595 \text{ MeV} = 9,526 \times 10^{-14} \text{ J}$. **XIII.** Se calculează λ cu ajutorul energiei de ionizare (anexa 3) $\lambda = hc/E_i = 6,625 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8 / 5,61 \times 1,602 \times 10^{-19} = 2,21 \times 10^{-7} \text{ m} = 221 \text{ nm}$. Este în uv. În realitate, energia de extracție a electronului (E_{ez}) din lantanul aflat în stare solidă este mult mai mică decît energia de ionizare a lantanului aflat sub formă de atom izolat; diferența însă nu este atît de mare încît să ridice valoarea lui λ_0 peste 400 nm, pentru a da efect fotoelectric în lumină vizibilă. Valoarea exactă a limitei sensibilității lantanului se determină cu ajutorul valorii pragului fotoelectric (λ_0). **XIV.** Se aplică metoda lui Mulliken: $\bar{X}_{La} = (E_i - A)/6,3$, iar $A = 6,3 \bar{X}_{La} - E_i = 6,3 \times 1,1 - 5,61 = +1,32 \text{ eV}$. Comparînd cu valorile pentru A ale Na și K, se vede că lantanul, ca și aceste elemente, are afinitate pozitivă, deci nu are tendința de a alipi electroni. **XV.** Lantanul are raza atomică mai mică decît bariul, deoarece începe să completeze subnivelul interior $5d$, care determină contracția învelișului atomic. El are raza atomică mai mare decît Hg (al doilea element din blocul $5d$), care are raza micșorată de contracția lantanoidelor.

LEGĂTURA CHIMICĂ ȘI PROPRIETĂȚILE SUBSTANȚELOR

F. Teorii ale legăturii chimice

2-1. I) Vezi fig. 96 a, b, c, d, e, f. II) Vezi fig. 97: a', b', c', d', e'. III) H, Cl, Xe, Li. IV) CO_2 , SO_2 , CO, CS_2 , HCN. V) Vezi fig. 15. Nu oferă posibilitatea formării legăturilor, următoarele situații: a) O.A. nu se pot suprapune pentru a forma o legătură datorită semnelor diferite ale lobilor orbitalului d; c) lobi sunt în plane diferite; d) semnul lobului O.A. p_x este diferit de semnul O.A. s; f) lobul O.A. d este pe direcția zonei cu $\Psi p_x = 0$.

2-2. Vezi fig. 98 a, b și c. Pentru b și c, U.V. este de aproximativ 90° , deoarece se formează legături prin O.A. puri (nehibridizați).

2-3. Cu ajutorul relației 2-2 sau 2-2' se calculează numărul de S.L. Pentru punctele a, b și c, numărul S.L. este $4^2 = 16$; pentru d și e: $4^4 = 256$ S.L.

2-4. Conțin legături π delocalizate speciile moleculare: a, c, d, e, f, g, h, i.

2-5. Numărul legăturilor π delocalizate și numărul de nuclee la care se delocalizează se dau în ordinea indicată, astfel: a, c, e, n) 1 la 3; b, d) 1 la 4; f, g) 2 la 5 (sînt legături πpd); h) 3 la 6; i, k) 2 la 4; j) 5 la 10; l) 3 la 3; m) 2 la 3.

2-6. Vezi fig. 99 a, b, c, d.

2-7. Vezi fig. 100. În borazol sînt trei legături π delocalizate, deci se pot reprezenta $4^3 = 64$ S.L. Dintre acestea sînt liniar independente cele determinate grafic $N = 6$ (vezi fig. 99 b și c), pentru naftalină, vezi fig. 101.

2-8. Se știe că în etan legătura C—C este o legătură simplă (σ), în etenă este dublă C=C (σ și π) și în acetilenă ea este triplă C $\equiv$ C (σ și două legături π). În benzen, între atomii de carbon există cîte o legătură σ și trei legături π delocalizate la șase nuclee de carbon (vezi exercițiul 2-6), astfel încît fiecare legătură carbon-carbon în benzen are multiplicitatea 1,5 (C=C). Se reprezintă grafic lungimea covalenței carbon-carbon în

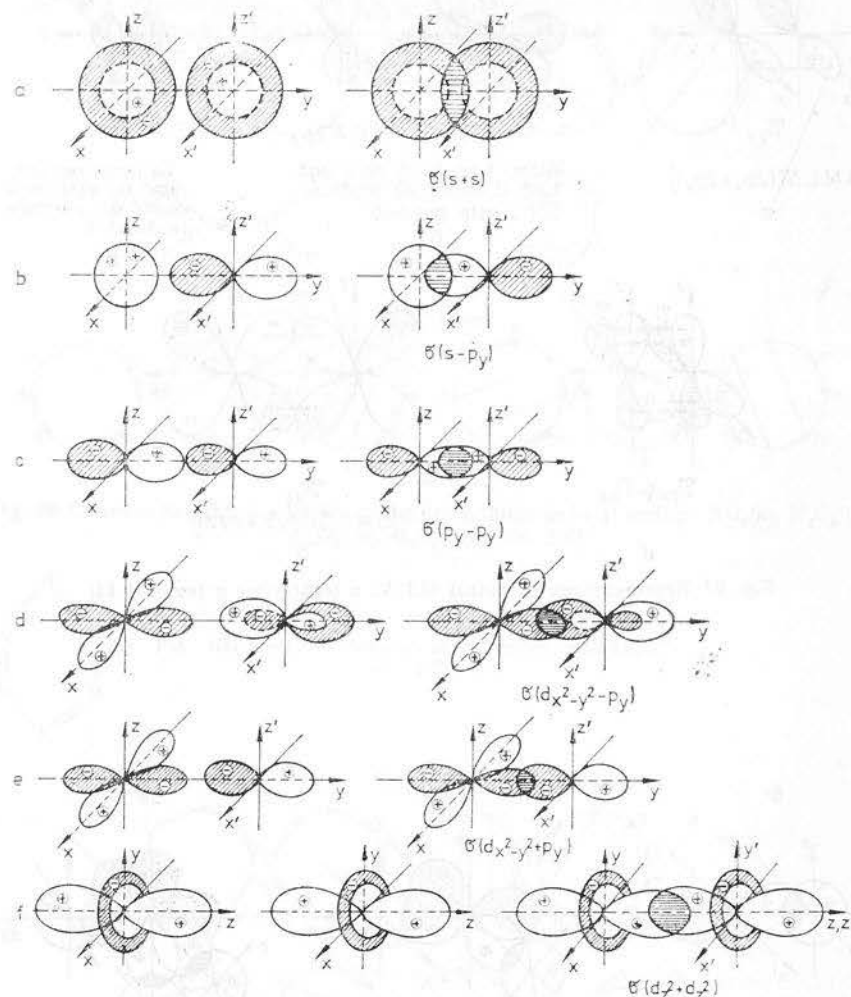
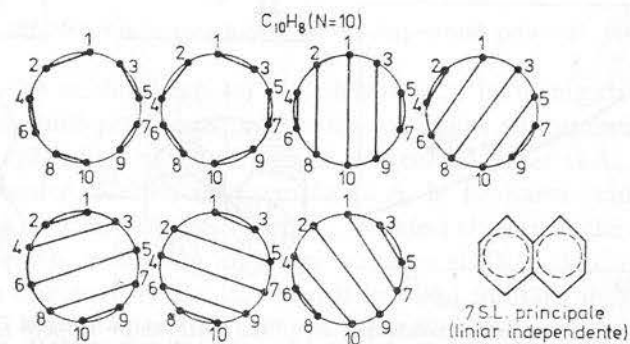
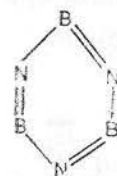
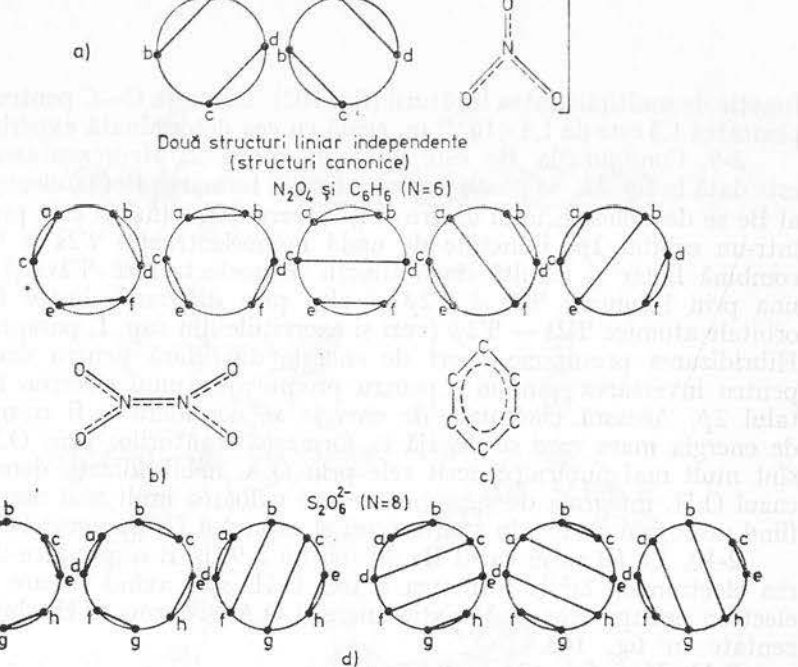
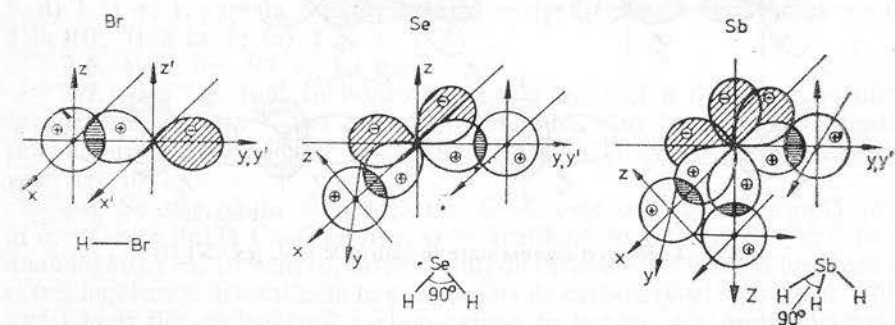
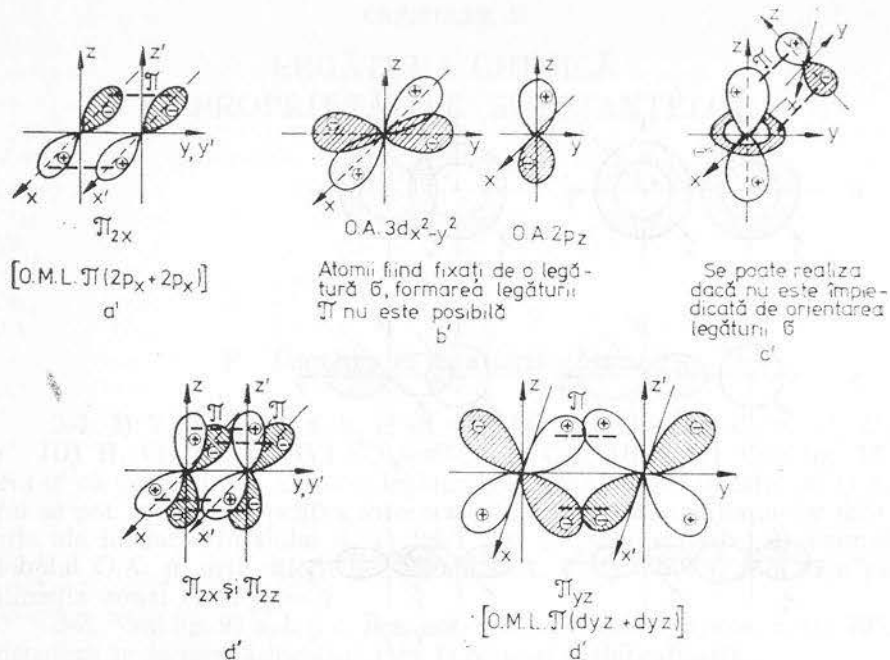


Fig. 96 Legături σ reprezentate în cadrul M.L.V. (ex. 2-1 II)



funcție de multiplicitatea legăturii (fig. 102). Distanța C—C pentru multiplicitatea 1,5 este de $1,4 \times 10^{-10}$ m, egală cu cea determinată experimental.

2-9. Configurația Be este dată în anexa 2. Reprezentarea O.H. este dată în fig. 28. Se poate presupune că la formarea BeCl_2 , electronii $2s^2$ ai Be se decuplează, unul dintre ei își inversează spinul și este promovat într-un orbital $2p$. Funcțiile de undă monoelectronice Ψ_{2s} și Ψ_{2p} se combină liniar și rezultă două funcții monoelectronice Ψ_{2s} și Ψ_{2sp} , una prin însumare $\Psi_{2s} + \Psi_{2p}$ și alta prin diferența dintre funcțiile orbitale atomice $\Psi_{2s} - \Psi_{2p}$ (vezi și exercițiile din cap. I, paragraful C). Hibridizarea presupune aport de energie din afară pentru decuplare, pentru inversarea spinului și pentru promovarea unui electron în orbitalul $2p$. Această cheltuială de energie se consideră a fi compensată de energia mare care se degajă la formarea legăturilor prin O.H. care sînt mult mai puternice decît cele prin O.A. nehibridizați, deoarece în cazul O.H. integrala de suprapunere are valoarea mult mai mare, O.H. fiind mult mai extinși în spațiu (vezi și capitolul II, paragrafele F și J).

2-10. La fel ca în cazul Be (exercițiul 2-9) la B se produce decuplarea electronilor $2s^2$ și formarea a trei O.H. sp^2 , avînd fiecare cîte un electron neîmperecheat. Variația energiei O.A. și forma O.H. sînt reprezentate în fig. 103.

2-11. Vezi fig. 104 a, b, c, d și e.

2-12. a) Da, de exemplu, NH_3 ; H_2O ; SnCl_2 ; SO_2 etc. b) Da, de exemplu în CO_2 , legăturile σ se realizează prin O.H. sp , iar legăturile π pp

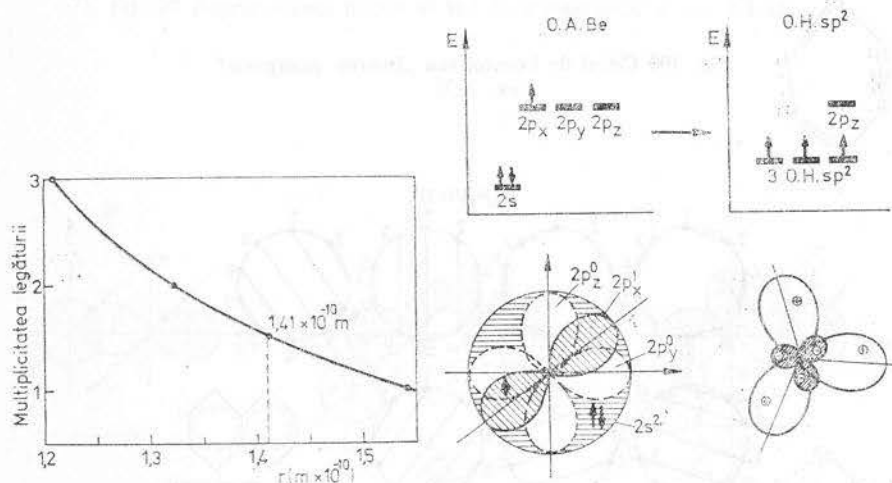


Fig. 102 Variația lungimii covalenței cu multiplicitatea ei la legătura carbon-carbon (ex. 2-8)

Fig. 103 Variația energiei O.A. la hibridizare și distribuția O.H. sp^2 la atomul de B (ex. 2-10)

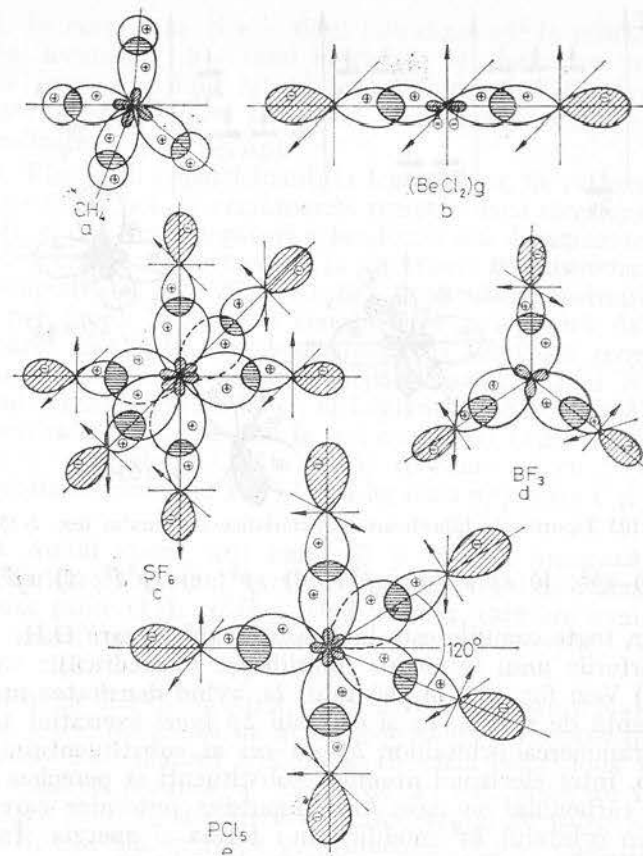


Fig. 104 Molecule în care legăturile se interpretează prin O.H. (ex. 2-11)

prin O.A. $2p$ nehibridizați. c) Nu, deoarece în lobul negativ densitatea electronică fiind prea mică, acesta nu realizează suprapunerea necesară formării legăturii π . d) Da, de obicei se combină liniar O.A. avînd densități electronice diferite, de exemplu la S, la formarea celor șase O.H. sp^3d^2 (SF_6), se combină O.A. $3s$ și $3p_x$ — avînd cîte o pereche de electroni, O.A. $3p_y$ și $3p_z$ avînd cîte un singur electron și O.A. $3d_{x^2-y^2}$ și $3d_{z^2}$ care nu conțin electroni. e) Da, dar numai în cazul formării legăturilor coordinative și anume la atomul acceptor (se întîlnește la complexii metalelor tranziționale).

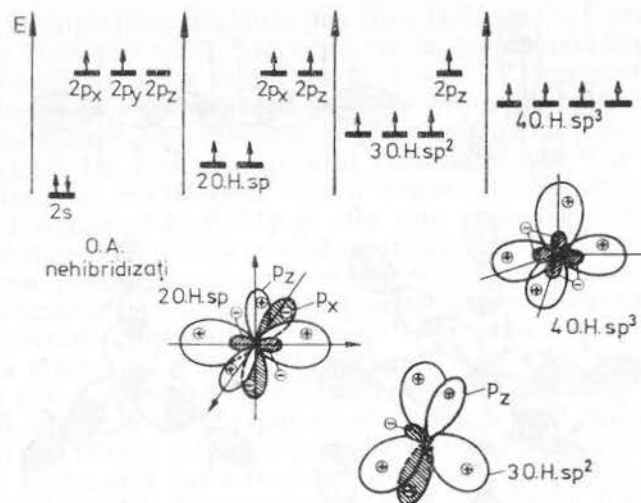


Fig. 105 Tipurile de hibridizare caracteristice carbonului (ex. 2-15)

2-13. a) sp^3 ; b) sp^3d^2 ; c) sp^3d ; d) sp^3 ; e) sp^3d^2 ; f) sp^2 ; g) sp^3 ; h) sp^3d^3 .

2-14. În toate cazurile este hibridizarea sp^3 în care O.H. sînt dirijați spre vîrfurile unui tetraedru (hibridizare tetraedrică).

2-15. a) Vezi fig. 105. b) Orbitalul 2s, avînd densitatea maximă la aceeași distanță de nucleu, ca și orbitalii 2p (vezi exercițiul 1-84), împiedică suprapunerea orbitalilor 2p cu cei ai substituentului, iar, în același timp, între electronii atomilor substituenți și perechea de electroni 2s ai carbonului se nasc forțe repulsive puternice care resping electronii din orbitalul $2s^2$ modificîndu-i forma și energia. În M.L.V. această modificare se interpretează prin hibridizare.

2-16. a, b, j, l, n și o — hibridizare sp (diagonală); c, d, f, h, i și m — hibridizare sp^2 (triunghiulară); e, g, k — hibridizare sp^3 (tetraedrică).

2-17. Vezi fig. 106. Dubla legătură ($\pi p p$) este localizată.

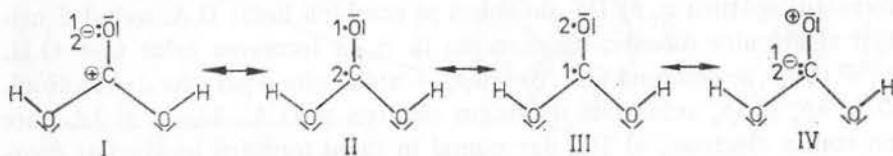


Fig. 106 Structurile limită covalente (II și III) și ionice (I și IV) ale dublei legături ($\pi p p$) localizate, din molecula de acid carbonic (ex. 2-17)

2-18. În cazurile a și e — fiind hibridizat sp^2 formează o legătură $\pi p p$ -dublă, localizată; b — fiind hibridizat sp , formează două legături $\pi p p$ -duble; c și f — fiind hibridizat sp^2 formează legături $\pi p p$ -duble delocalizate; d și g — fiind hibridizat sp , formează două legături $\pi p p$ -triple localizate.

2-19. Electronii neparticipanți la legăturile σ , fie că se află pe O.A. puri, fie pe O.H., pot da următoarele situații: dacă electronii sînt neîmperecheați, ei pot forma legături π localizate sau delocalizate prin împerechere de spin cu un electron de la alt atom; în cazuri rare, electronii rămîn necuplați (O_2 , S_2 , ClO_2 , NO , NO_2 etc.); dacă electronii sînt împerecheați pot forma legătură π coordinativă și legătură dativă sau de retro-donare* localizată sau delocalizată. a) Legătură coordinativă cu participarea perechii de electroni neparticipanți (E) ai N (din NH_3) și orbitalul vacant al B (din BF_3); b) Legătură $\pi p p$ localizată c) Legătură $\pi p p$ delocalizată parțial, numai la trei nuclee. d) Legătură $\pi p p$ delocalizată la toate nucleele e) Legătură $\pi p p$ coordinativă cu E de la atomul de F la orbitalul vacant al B. f) Două legături $\pi p p$ între C și N (legătură triplă).

2-20. Ambii atomi, atît iodul cît și telurul, formează combinații în stare hibridizată. La iod, care are șapte electroni de valență (anexa 2) se formează șapte O.H. sp^3d^3 pe cînd la telur, care are numai șase electroni de valență (anexa 2), se formează șase O.H. sp^3d^2 . Configurațiile fluorurilor sînt date în fig. 107.

2-21. a) Se știe că legătura σ este dirijată în spațiu. Mai multe legături σ pe care le realizează un atom se orientează reciproc după direcția O.A. cu care s-au realizat legăturile. În cazul celor două hidruri H_2O și H_2S , valoarea normală a U.V. este de 90° , deoarece legăturile se realizează cu O.A. 2p și respectiv 3p din stratul de valență al O și respectiv al S, care sînt reciproc perpendiculari. La O, datorită volumului atomic, mic, apropierea dintre atomii de H, în cazul U.V. de 90° , creează forțe repulsive puternice între protoni și de aceea unghiul se mărește. În M.L.V., creșterea U.V. se interpretează prin hibridizare, legăturile în apă sînt hibridizate tetraedric (sp^3). Unghiul de $109,5^\circ$ este micșorat pînă la $104,5^\circ$ de către perechile de electroni neparticipanți, care resping electronii legăturilor O—H, forțîndu-i să se apropie. Volumul sulfului este mult mai mare, de aceea sulfurul realizează legături cu O.A. 3p nehibridizați, deci legăturile σ sînt reciproc perpendiculare (în realitate, există

* Legătura π coordinativă se mai numește și dativă sau de retro-donare cînd sensul deplasării electronilor este invers ca la legătura σ . Dacă legăturile se realizează între doi atomi diferiți A și B în care B fiind mai electronegativ atrage mai puternic electronii, legătura σ este deplasată de la A la B, iar legătura π dativă de la B la A: $A \xleftarrow{\pi} B$.

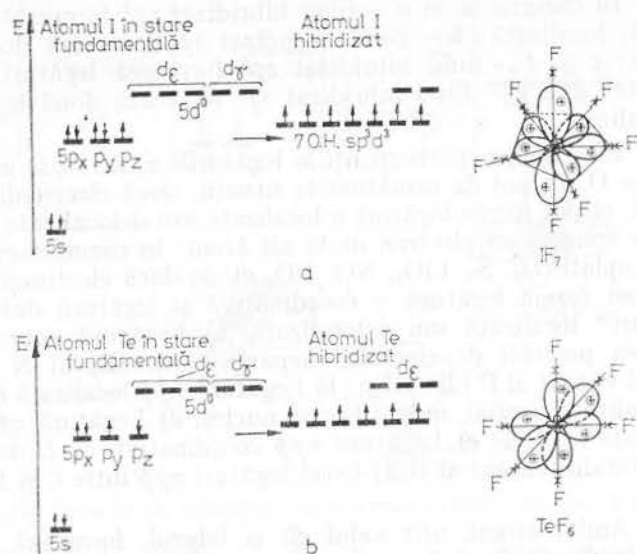


Fig. 107 Energia relativă a O.A. și O.H. la I și Te și configurațiile spațiale ale moleculelor de IF_7 și TeF_6 (ex. 2-20)

o oarecare respingere dintre electronii celor două legături S—H și unghiul de valență este de 92° . De-abia la SeH_2 , unghiul de valență este de 90° . b) Așa cum rezultă din reprezentarea moleculelor H_2O și H_2S (fig. 108), distanța H—H în apă este $2 \times 0,96 \times 10^{-10} \sin(104,5/2) = 1,52 \times 10^{-10} \text{ m}$ și în hidrogenul sulfurat este $2 \times 1,33 \times 10^{-10} \sin(92/2) = 1,91 \times 10^{-10} \text{ m}$. În apă, dacă unghiul dintre legături ar fi de 90° , distanța H—H ar fi de numai $2 \times 0,96 \times 10^{-10} \sin 45^\circ = 1,36 \times 10^{-10} \text{ m}$, distanță la care forțele repulsive dintre protonii slab ecranați ar fi mai puternice.

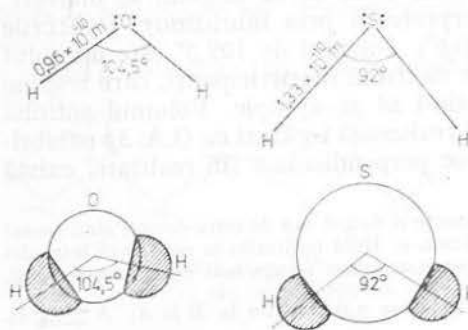


Fig. 108 Configurațiile moleculelor H_2O și H_2S (ex. 2-21)

2-22. a) $[\text{Ne}]3(sp^3d^2)^{12}$; b) $[\text{Ne}]3(sp^3d)^{10}$; c) $[\text{Ne}]3s^2p^6$; d) $[\text{Ne}]3(sp^3d)^{10}$; e) și f) $[\text{Ne}]3(sp^3)^8$; g) $[\text{Kr}]4d^{10}5(sp^3d^3)^{14}$; h) $[\text{Kr}]4d^{10}5(sp^3d)^{10}$; i) $[\text{Kr}]4d^{10}5(sp^3d^3)^{14}$; j) $[\text{Kr}]4d^{10}5(sp^3d^2)^{12}$.

2-23. a) g' ; b) c', f', j', k' ; c) a' ; d) b', e', h', l' ; e) d' ; f) i' și m' . Degenerescența O.H. implicați în formarea legăturilor σ este: a) cinci; b) patru; c) șase; d) trei; e) șapte; f) doi.

2-24. Se formează în toate cazurile patru legături σ cu O.H. sp^3 ai atomului central (configurație tetraedrică) și cu câte un electron de la fiecare atom de oxigen. Cu ceilalți electroni se formează legături πpd delocalizate, pentacentrice, cu participarea orbitalilor p de la atomii de oxigen și a orbitalilor d de la elementul central. Acestea sînt fie legături πpd obișnuite, fie legături dative (de retro-donare, vezi și exercițiul 2-19). Pentru aceasta sînt utilizați orbitalii d_{xy} , adică $d_{x^2-y^2}$ și d_{xy} , care au lobii orientați de-a lungul axelor de coordonate. a) În SiO_4^{4-} se formează pe lângă cele 4 legături σ și două legături πpd dative delocalizate. b) În PO_4^{3-} se formează o legătură πpd obișnuită, cu participarea unui electron de la P și a unui electron de la oxigen, precum și o legătură πpd dativă; ambele se delocalizează, devenind pentacentrice și egale ca energie. c) În SO_4^{2-} se formează două legături πpd obișnuite, delocalizate, pentacentrice, cu participarea a doi electroni neîmperecheați aflați în orbitalii d_{xy} ai sulfului. d) În ClO_4^- s-ar putea forma trei legături πpd obișnuite pentacentrice, dar, conform calculelor, elementele perioadei a treia (și a patra) admit în jurul lor cel mult 12 electroni, deci pot forma cel mult șase covalențe. În cazul anionului perclorat, se formează o legătură coordonativă πpd cu participarea unei perechi de electroni de la clor și o legătură πpd obișnuită, ambele delocalizate și care nu se deosebesc după ce se formează, avînd energie egală. Legătura πpd coordonativă determină o deplasare suplimentară a electronilor de la atomul de clor către oxigen, peste cea determinată de legăturile σ , ceea ce determină o stabilitate scăzută a anionului perclorat, față de ceilalți radicali acizi. Cel mai stabil este anionul silicat, care are două legături dative delocalizate la toate nucleele, ce au un efect stabilizant puternic în toate speciile moleculare în care se formează.

2-25. Vezi fig. 109. Orbitalii care realizează legăturile π sînt $3d_{xy}$ și $3d_{yz}$ de la atomul central E și p_x de la O.

2-26. l) a și i — unu; b și j — doi; c și k — trei; d și l — patru; e și m — cinci; f și n — șase; g și o — șapte. Din analiza acestor date rezultă regula generală enunțată de Mendeleev, după care valența maximă (ca și numărul de oxidare pozitiv-maxim) a elementelor este egală cu numărul grupei, atît pentru elementele grupelor principale (blocul s și p), cît și pentru elementele tranzitionale (blocul d). Din exemplele următoare: p — doi, r — trei, s — trei, t — doi, u — trei, se desprinde concluzia că regula de mai sus comportă și excepții, și

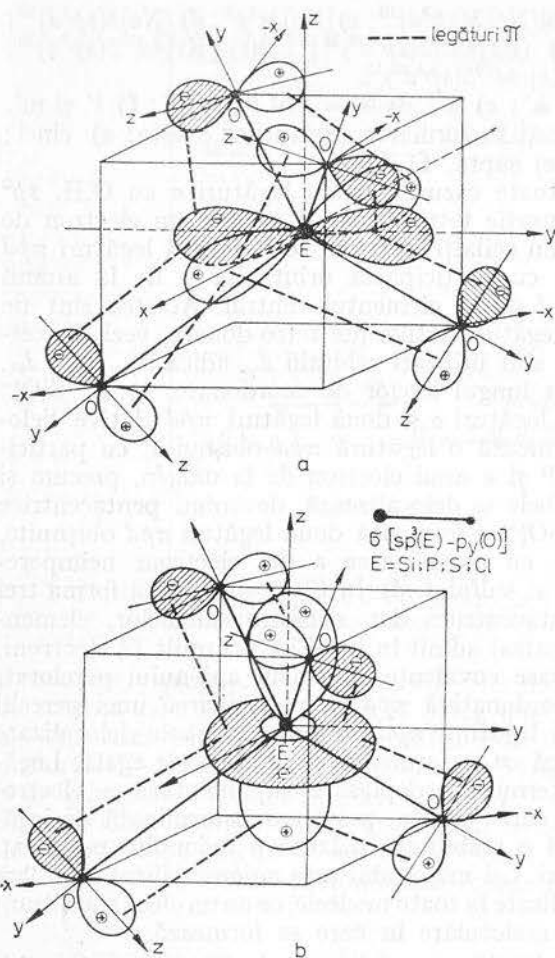


Fig. 109 Orientarea O.A. la formarea legăturilor πpd în radicalii acizi (oxoanioni) ai elementelor perioadei a treia cu orbitalul $3d_{x^2-y^2}$; (a) cu orbitalul $d_{x^2-y^2}$ (b) ex. 2-25

aplicabilitate limitată la elementele perioadei a doua (Be, B, C, N, O și F). La celelalte elemente, numărul electronilor exteriori miezului atomic depășește în multe cazuri octetul adică structura argonidică. Se obțin structuri transargonidice (vezi capitolul I, paragraful D). IV) Covalența este egală cu numărul total al perechilor de electroni implicați în formarea legăturilor: a, d) trei; b, f, g, h, i) patru; c, e, k) cinci; j) șase. V) Prima cifră reprezintă N.C., urmată de simbolul elementului și în paranteză valoarea N.O.: a) 3, Cl^{5+} (V); b) 4, Mn^{7+} (VII); c) 3, B^{3+} (III); d) 4, P^{5+} (V); e) 4, Cr^{6+} (VI); f) 3, C^{1+} (I); g) 4, P^{5+} (V); h) 4, S^{6+} (VI); i) 6, I^{7+} (VII); j) 4, P^{3-} (—III); k) 2, S^{2-} (—II); l) 4, Ni^0 (0).

2-27. b) 14; c) 12; e) 10; f) 12; g) 12; h) 14; i) 12; j) 10; k) 16.

2-28. I) a, b, d, e, h; II) a, c, d, e, f, h, j; III) a și e.

2-29. Vezi tabelul nr. 15.

2-30. Vezi fig. 110 a-j.

2-31. Vezi fig. 111.

2-32. a și b) Vezi fig. 112. c) O.M.L. $\pi(d_{yz} + d'_{yz})$ și O.M.A. $\pi^*(d_{yz} - d'_{yz})$ pot forma elementele blocului sp , începând cu perioada a treia și elementele blocului d .

2-33. a) O.M.L. σs nu are P.N.E. Dacă $n \geq 2$, acești O.M.L. conțin S.N.I. în număr de $n-1$; O.M.A. $\sigma^* s$ are un P.N.E., iar S.N.I. la fel ca

Tabelul 15

Tipurile de orbitali moleculari și orbitalii atomici de proveniență (exercițiile 2-29 și 2-47)

λ	Simbol O.M.		Numărul P.N. în O.M.		O.A. de proveniență și numărul lobilor participanți	Nr. O.M. pentru fiecare n	Nr. electronilor în O.M.L.
	O.M.L.	O.M.A.	O.M.L.	O.M.A.			
0	σ	σ^*	0	1	$s-s$; $s-p$; $p-p$; $s-d$; $p-d$; $d-d$; $s-f$; $p-f$; $d-f$; $f-f$; (cu un singur lob)	1 + 1	2
1	π	π^*	1	2	$p-p$; $p-d$; $p-f$; $d-d$; $d-f$; $f-f$; (cu cite doi lobi)	2 + 2	4
2	δ	δ^*	2	3	$d-d$; $d-f$; $f-f$; (cu cite patru lobi)	2 + 2	4
3	φ	φ^*	3	4	$f-f$ (cu toți lobi)	2 + 2	4

anume, la elementele grupei întâi secundară, valența [pozitivă poate depăși numărul grupei (Cu — doi, Au — trei) în timp ce la elementele N, O, F, Fe, Co, Ni, Ir, Pt, Ru, Pd și gazele inerte nu se atinge valența egală cu numărul grupei. II) a) Fe^{3+} , O^{2-} ; b) Ca^{2+} , H^- ; c) Al^{3+} , C^{4-} ; d) Mg^{2+} , Si^{4-} ; e) I^{3+} , IO_3^- ; f) B^{3+} , N^{3-} ; g) Si^{4+} , C^{4-} . III) Fluorul are în toate combinațiile sale configurația stratului exterior de octet al Ne. Pentru celelalte elemente, configurația stratului de valență este următoarea: a, b, c, d, l octet; e, m, 10 e; f, n, 12 e; g, 14 e; h, 16 e; i, (10 + 2) e; j, o, p, r, (10 + 4) e; k, (10 + 6) e. Regula octetului are o

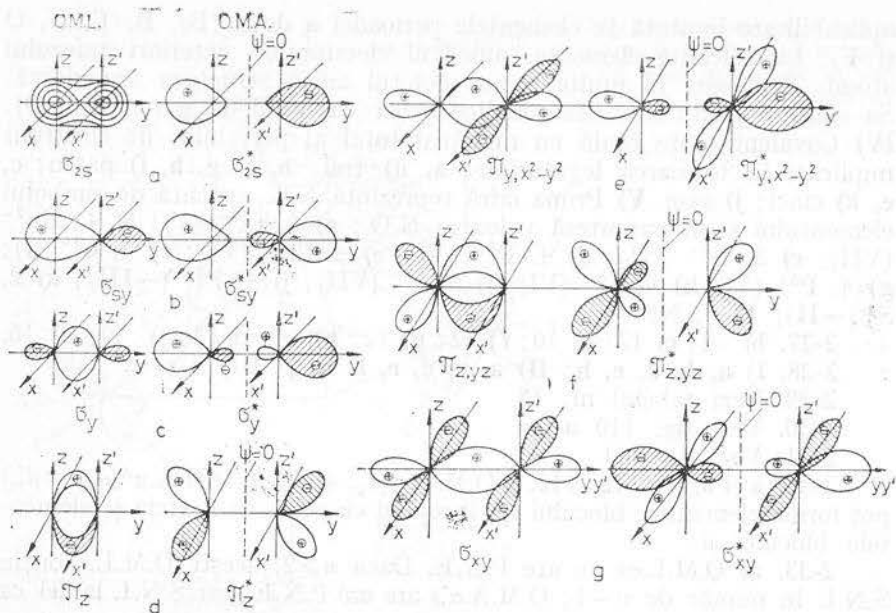


Fig. 110 O.M.L. și O.M.A. rezultați prin contopirea unor O.A. (ex. 2-30)

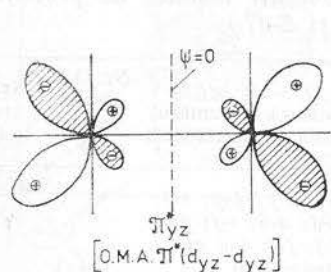


Fig. 111 O.M.A. π^*_{yz} (ex. 2-31)

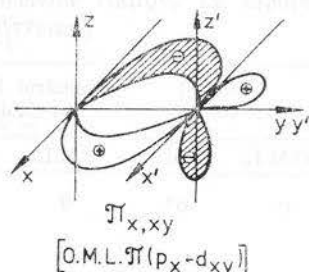


Fig. 112 O.M.L. $\pi_{x,xy}$ (ex. 2-32)

O.M.L. b) O.M.L. σsp și O.M.A. $\sigma^* sp$ au câte un P.N.E. provenit de la O.A. p . În rest, situația este aceeași ca la punctul a. c) Atît O.M.L. σp , cît și O.M.A. $\sigma^* p$ au câte două P.N.E. provenite de la O.A. p . În rest, situația este aceeași ca la punctele a și b. d) Atît O.M.L. σpd cît și O.M.A. $\sigma^* pd$ au câte trei P.N.E. provenite de la O.A. p (un P.N.E.) și O.A. d (două P.N.E.). În rest, situația este aceeași ca la punctele precedente. e) O.M.L. πp are un P.N.E. al O.M. și două P.N.E. ale O.A. p , câte unul de

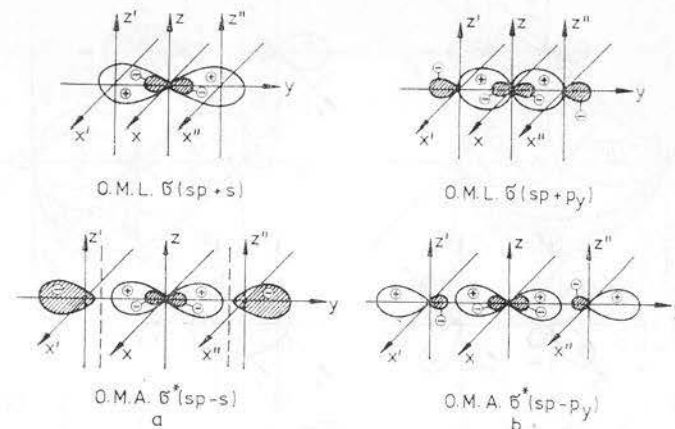


Fig. 113 Formarea O.M. σ bicentrice prin O.H., interpretată în cadrul M.O.M. (ex. 2-34)

la fiecare orbital np . Dacă $n \geq 3$, există și S.N.I. în număr de $n-2$, pentru fiecare valoare a lui n . Orbitalul M.A. $\pi^* p$ are două P.N.E. ale O.M. În rest, situația este aceeași ca la O.M.L. πp . f) Atît O.M.L. πpd , cît și O.M.A. $\pi^* pd$ au câte trei P.N.E. ale O.A. (un P.N.E. de la O.A. p și două de la O.A. d). În rest, situația este aceeași ca la punctul e. g) Atît O.M.L. πd , cît și O.M.A. $\pi^* d$ au câte patru P.N.E. ale O.A., câte două de la fiecare O.A. d . În rest, situația este aceeași ca la punctele e și f. h) O.M.L. δd are două P.N.E. ale O.M. și câte două P.N.E. ale O.A. d , în total 4 P.N.E. ale O.A. Dacă $n \geq 4$ apar S.N.I. care sînt în număr de $n-3$ pentru fiecare valoare a lui n . Orbitalul O.M.A. $\delta^* d$ are trei P.N.E. ale O.A. și trei P.N.E. ale O.M. În rest, situația este ca la O.M.L. δd 2-34. Vezi fig. 113.

2-35. Vezi fig. 25. a) Este corect: O.M.L. $\delta(d_{z^2} + d'_{z^2})$ sau δ_{z^2} . b) Semnele lobilor neimplicați în legătură sînt inversate. c) Notăția greșită; este corect: O.M.A. $\sigma^*(s+p_y)$ sau σ^*_{sy} . d) Notăția este corectă: O.M.A. $\sigma^*(p_y - p'_y)$ sau σ^*_{y} . e) Este corect: O.M.L. $\sigma(p_y - p'_y)$ sau σ_y . f) Reprezentarea și notația sînt corecte.

2-36. Vezi fig. 114 a, b, c, e, d, e.

2-37. Vezi fig. 115.

2-38. Vezi fig. 110 i și fig. 116.

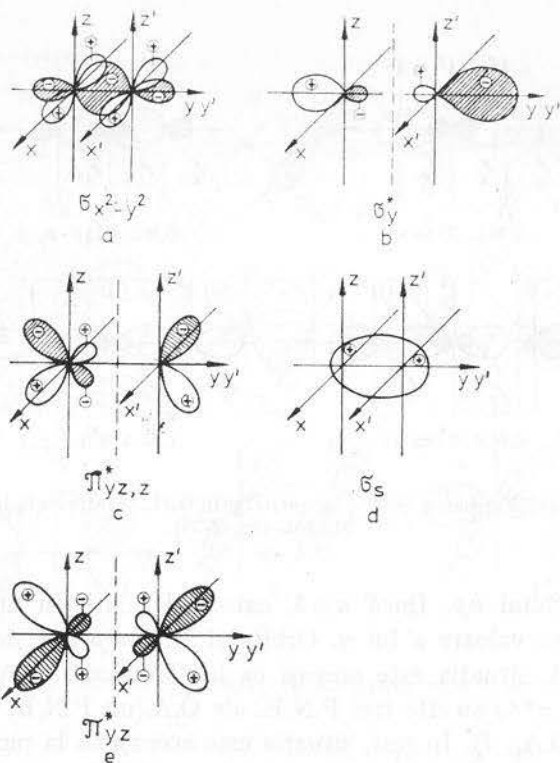


Fig. 114 O.M. bicentrice (ex. 2-36)

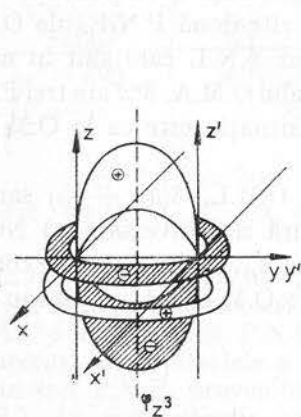


Fig. 115 O.M.L. φ_{z^3} (ex. 2-37)

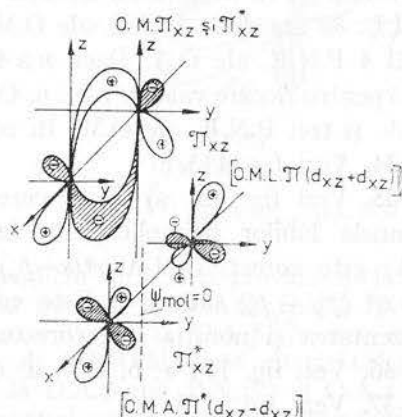


Fig. 116 O.M. π_{xz} și π_{xz}^* (ex. 2-38)

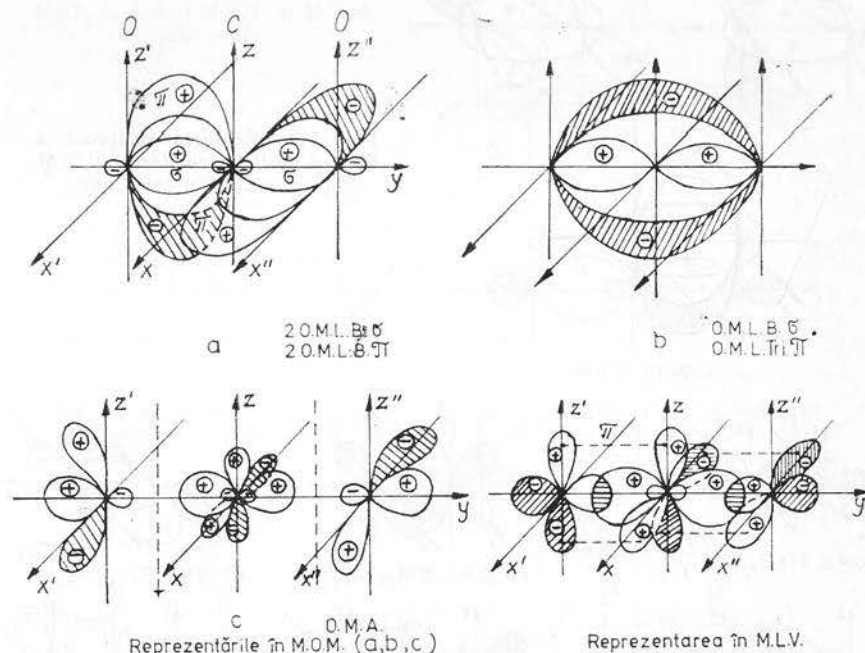


Fig. 117 Reprezentarea moleculei CO_2 în cadrul M.O.M. și M.L.V. (ex. 2-39)

2-39. Vezi fig. 117.

2-40. a) Din fig. 118 rezultă că legătura $\pi(p_x + p_z)$ sau π_{xz} nu este posibilă, cei doi orbitali p care urmează să se contopească fiind în planuri diferite. b) Nu este posibil. Lobii pozitivi ai O.A. p sînt în planuri diferite. Între doi atomi nu se poate forma decît o singură legătură σ . c) Este posibilă formarea legăturii $\pi(p_z + p_z)$ sau π_z (fig. 118c), orientarea O.A. p_z fiind favorabilă.

2-41. Vezi fig. 119. Rezultă următorii O.M.: O.M.L. σ sau $\sigma_{x^2-y^2}$ (a); O.M.A. σ^* , sau $\sigma_{x^2-y^2}^*$ (b); O.M.L. π sau π_{yz} și π_{xy} (c, c'); O.M.A. π^* sau π_{yz}^* și π_{xy}^* (d, d'); O.M.L. δ sau δ_{z^2} (e, e') și O.M.A. δ^* sau $\delta_{z^2}^*$ (f, f'); în total zece O.M.

2-42. Vezi fig. 120.

2-43. Vezi fig. 121.

2-44. Este cationul H_3^+ ; legătura se realizează printr-un singur electron, care unește doi protoni. Multiplicitatea legăturii, sau ordinul de legătură (O.L.) este $(1-0)/2 = 1/2$. Prin O.L. se înțelege numărul electronilor care unesc două nuclee și se calculează ca semidiferență dintre numărul electronilor care ocupă O.M.L. și cei care ocupă O.M.A.

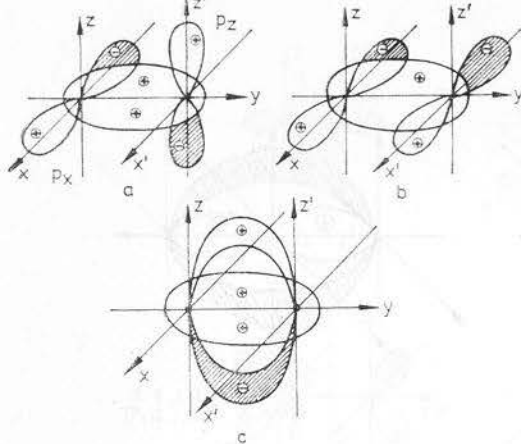


Fig. 118 Orientarea reciprocă a O.A. și posibilitatea formării O.M. prin contopire (ex. 2-40)

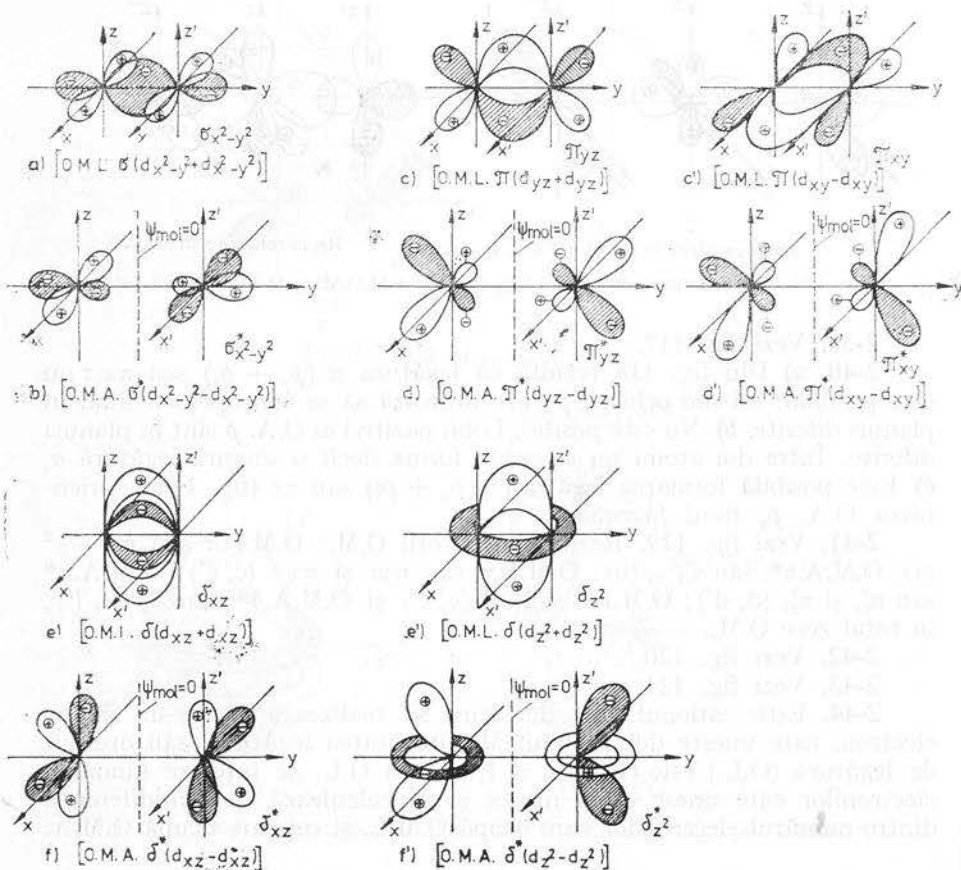


Fig. 119 Diferiți O.M.L. și O.M.A. (ex. 2-41)

Fig. 120 Reprezentarea moleculei HgCl_2 în cadrul M.L.V. și M.O.M. (ex. 2-42)

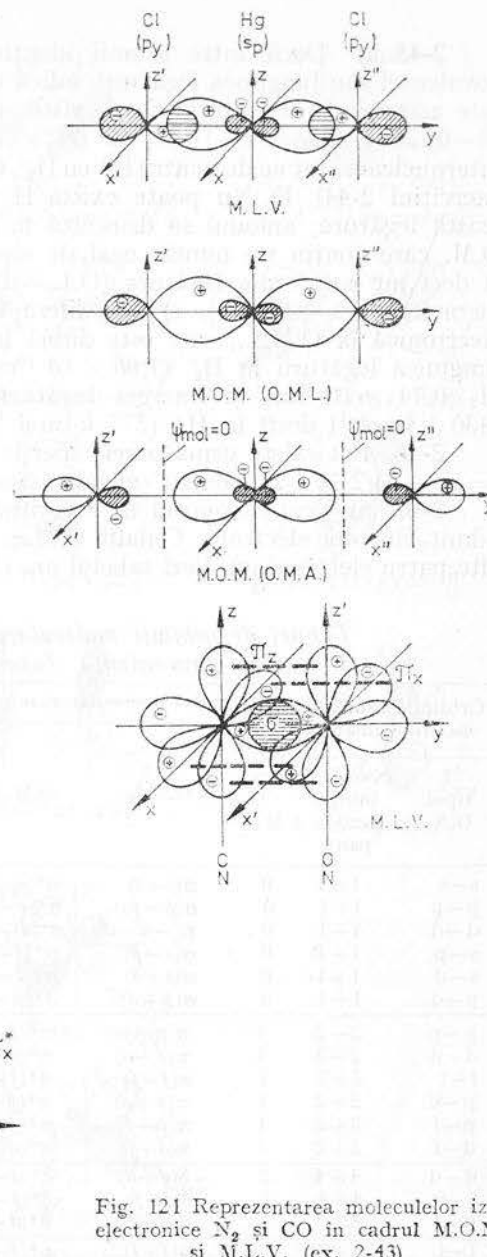


Fig. 121 Reprezentarea moleculelor izoelectronice N_2 și CO în cadrul M.O.M. și M.L.V. (ex. 2-43)

2-45. a) Dacă între atomii identici O.L. este același, lungimea covalenței sau lungimea legăturii, adică distanța dintre cele două nuclee este aceeași. În exemplele date există următoarele valori pentru O.L.: $(2-0)/2=1$ (H_2); $(2-1)/2=1/2$ (H_2^-) și $(2-2)/2=0$ (H_2^{2-}). Distanțele internucleare sînt egale pentru H_2^+ cu H_2^- , O.L. fiind același (vezi pentru H_2^+ exercițiul 2-44). b) Nu poate exista H_2^{2-} deoarece O.L. = 0, adică nu există legătură, anionul se disociază în doi ioni hidrură H^- . Asemenea O.M. care conțin un număr egal de electroni pe O.M.A. și pe O.M.L. și deci nu pot forma legătura (O.L.=0) se numesc orbitali moleculari de nelegătură (O.M.N.). c) H_2^+ diferă de H_2 prin O.L. și densitatea electronică în O.M.L., care este dublă în H_2 față de H_2^+ . În consecință lungimea legăturii în H_2^+ ($1,06 \times 10^{-10}m$) este mult mai mare decît în H_2 ($0,74 \times 10^{-10}m$) și energia legăturii este mult mai mare în H_2 (430 kJmol^{-1}) decît în H_2^+ (277 kJmol^{-1}).

2-46. Pot exista următoarele specii: a, c, g și h pentru care O.L. = $(2-1)/2 = 1/2$; pentru celelalte specii O.L. = 0.

2-47. a) Vezi răspunsul la exercițiul 2-29. b) O.M.L. σ și O.M.A. σ^* admit cîte doi electroni. Ceilalți O.M. π , δ și ϕ , dublu degenerați, admit cîte patru electroni. c) Vezi tabelul nr. 15 și 16. d) Vezi fig. 122; e) Vezi

Tipuri de orbitali moleculari și orbitalii atomici de proveniență (exercițiul 2-47)

Orbitalii atomici de proveniență		Orbitalul molecular rezultat			Numărul de planuri nodale exterioare			
tipul O.A.	Numărul lobilor participanți	λ	O.M.L.	O.M.A.	atomice		moleculare	
							O.M.L.	O.M.A.
s-s	1+1	0	$\sigma(s+s)$	$\sigma^*(s-s)$	0		0	1
p-p	1+1	0	$\sigma(p-p)$	$\sigma^*(p+p)$	2		0	1
d-d	1+1	0	$\sigma(-d-d)$	$\sigma^*(d+d)$	4		0	1
s-p	1+1	0	$\sigma(s-p)$	$\sigma^*(s+p)$	1		0	1
s-d	1+1	0	$\sigma(s+d)$	$\sigma^*(s-d)$	2		0	1
p-d	1+1	0	$\sigma(p+d)$	$\sigma^*(p-d)$	3		0	1
p-p	2+2	1	$\pi(p+p)$	$\pi^*(p-p)$	2		1	2
d-d	2+2	1	$\pi(d+d)$	$\pi^*(d-d)$	4		1	2
f-f	2+2	1	$\pi(f+f)$	$\pi^*(f-f)$	6		1	2
p-d	2+2	1	$\pi(p+d)$	$\pi^*(p-d)$	3		1	2
p-f	2+2	1	$\pi(p+f)$	$\pi^*(p-f)$	4		1	2
d-f	2+2	1	$\pi(d+f)$	$\pi^*(d-f)$	5		1	2
d-d	4+4	2	$\delta(d+d)$	$\delta^*(d-d)$	4		2	3
f-f	4+4	2	$\delta(f+f)$	$\delta^*(f-f)$	6		2	3
d-f	4+4	3	$\delta(d+f)$	$\delta^*(d-f)$	5		2	3
f-f	8+8	3	$\varphi(f+f)$	$\varphi^*(f-f)$	6		3	4

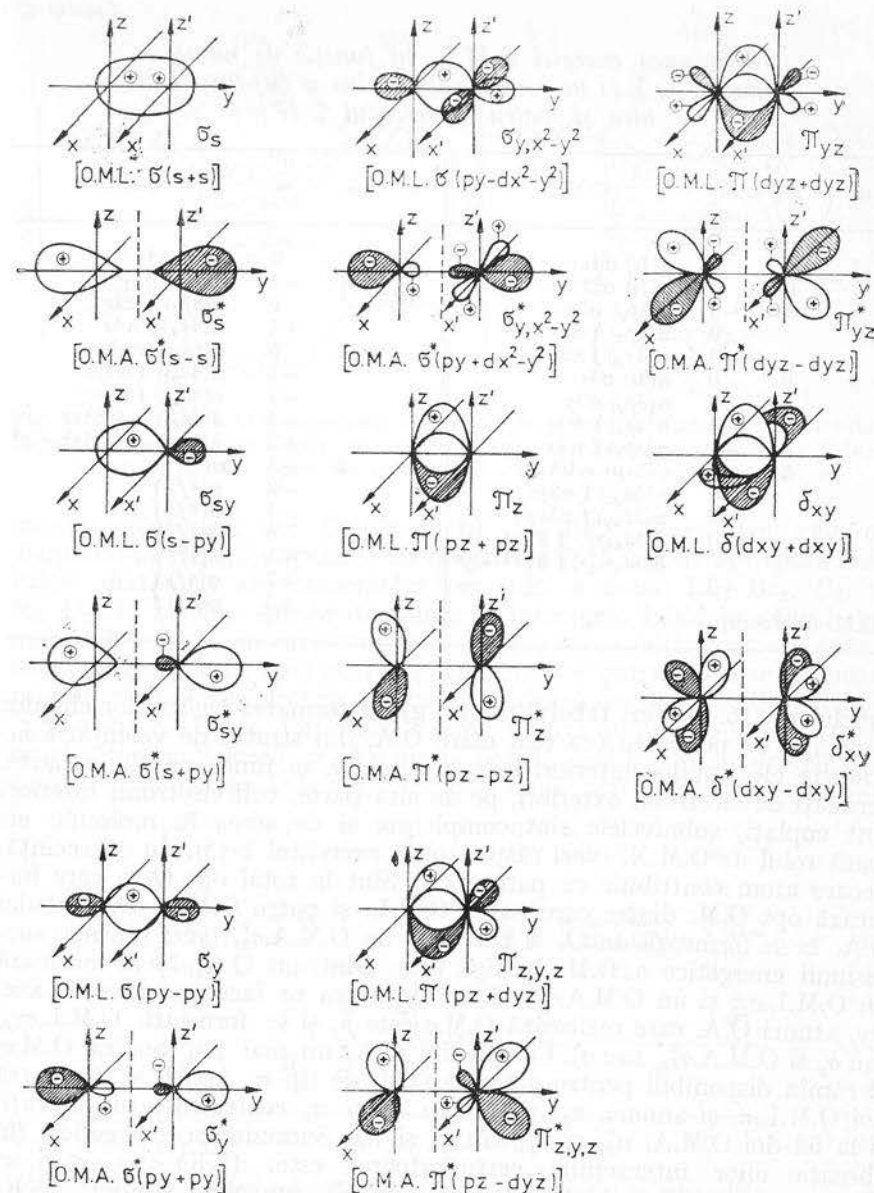


Fig. 122 Forma O.M. bicentrice rezultăți prin contopirea O.A. de la doi atomi (ex. 2-47 d)

Succesiunea energiei O.M.L. în funcție de numerele cuantice n , λ și m pentru valorile lui n cuprinse între unu și patru (exercițiul 2-47)

n	λ	m	O.M.L.	n	λ	m	O.M.L.
1	0	0	$\sigma(1s) \sigma 1s$	4	0	0	$\sigma(4s) \sigma 4s$
2	0	0	$\sigma(2s) \sigma 2s$	1	-1		$\sigma(4p_y) \sigma 4y$
	1	-1	$\sigma(2p_y) \sigma 2y$		0		$\pi(4p_z) \pi 4z$
		0	$\pi(2p_z) \pi 2z$		+1		$\pi(4p_x) \pi 4x$
3	0	0	$\sigma(3s) \sigma 3s$	2	0		$\sigma(4d_z^2) \sigma 4z^2$
	1	-1	$\sigma(3p_y) \sigma 3y$		-1		$\pi(4d_{yz}) \pi 4yz$
		0	$\pi(3p_z) \pi 3z$		-2		$\pi(4d_{xy}) \pi 4xy$
		+1	$\pi(3p_x) \pi 3x$		+1		$\delta(4d_{xz}) \delta 4xz$
	2	0	$\sigma(3d_z^2) \sigma 3z^2$		+2		$\delta(4d_{x^2-y^2}) \delta 4x^2-y^2$
		-1	$\pi(3d_{yz}) \pi 3yz$	3	-3		$\sigma(4f)$
		-2	$\pi(3d_{xy}) \pi 3xy$		-2		$\pi(4f)$
		+1	$\delta(3d_{xz}) \delta 3xz$		-1		$\pi(4f)$
		+2	$\delta(3d_{x^2-y^2}) \delta 3x^2-y^2$		0		$\delta(4f)$
					+1		$\delta(4f)$
					+2		$\phi(4f)$
					+3		$\phi(4f)$

} O.M. degenerați

tabelul nr. 16. f) Vezi tabelul nr. 17. g) La formarea legăturilor chimice participă cu ponderea cea mai mare O.A. din stratul de valență. Contribuția electronilor interiori este neglijabilă, ei fiind, pe de o parte, ecranați de electronii exteriori, pe de altă parte, toți electronii interiori sînt cuplați, subnivelele sînt completate și de aceea în molecule ele joacă rolul de O.M.N. (vezi răspunsul la exercițiul 2-45). În consecință, fiecare atom contribuie cu patru O.A. Sînt în total opt O.A. care formează opt O.M. dintre care patru O.M.L. și patru O.M.A. Din cei doi O.A. $2s$ se formează un O. M.L. $\sigma 2s$ și un O.M.A. $\sigma 2s^*$ (vezi schema succesiunii energetice a O.M. în fig. 123). Dintr-un O.A. $2p$ se formează un O.M.L. $\sigma 2p$ și un O.M.A. $\sigma 2p^*$. Dacă legătura se face pe direcția axei Oy , atunci O.A. care realizează O.M. σ este p_y și se formează O.M.L. $\sigma 2p_y$ sau σ_y și O.M.A. $\sigma 2p_y^*$ sau σ_y^* . Ceilalți doi O.A. nu mai pot realiza O.M. σ , ci rămîn disponibili pentru a forma O.M. de tip π . Astfel, se formează doi O.M.L. π , și anume, π_{p_x} și π_{p_z} sau π_x și π_z echivalenți (degenerați) și la fel doi O.M.A. $\pi_{p_x}^*$ și $\pi_{p_z}^*$ sau π_x^* și π_z^* . Succesiunea energetică (în absența unor interacțiuni perturbatoare) este: $(KK) < \sigma_{2s} < \sigma_{2s}^* < < \pi_{2p_y} < \pi_{2p_x} = \pi_{2p_z} < \pi_{2p_x}^* = \pi_{2p_z}^* < \sigma_{2s}^*$ sau mai simplu: $(KK) < \sigma_{2s} < \sigma_{2s}^* < \pi_{2p_y} < \pi_{2p_x} = \pi_{2p_z} < \pi_{2p_x}^* = \pi_{2p_z}^* < \sigma_{2s}^*$. Cu K și K s-a notat simbolic nivelul

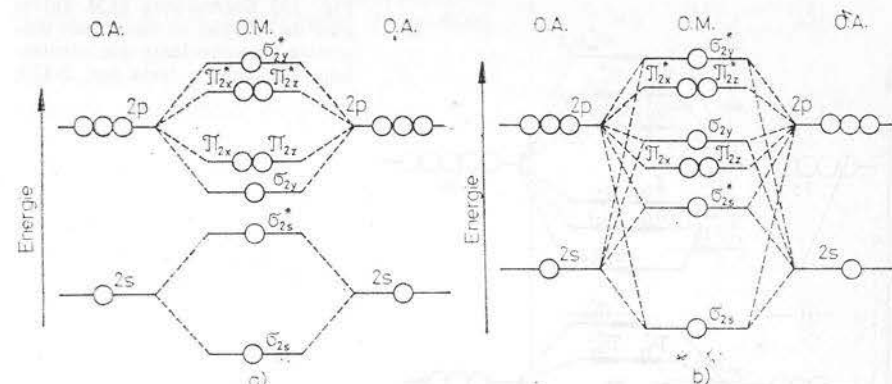


Fig. 123 Succesiunea O.M. (nivelelor de energie) în moleculele diatomice homonucleare ale elementelor perioadei a doua; se neglijează hiperconjugarea (a); se ține cont de hiperconjugare (b). Se reprezintă numai orbitalii nivelului exterior (ex. 2-47 g)

interior conținând doi O.M.N. σ . h) În fig. 124 se dau cele opt diagrame înfățișând popularea cu electroni a O.M. la cele opt specii moleculare diatomice ale elementelor perioadei a doua: Li_2 , Be_2 , B_2 , C_2 , N_2 , O_2 , F_2 și Ne_2 . Aceste diagrame se întocmesc luînd în considerație numărul de O.A. cu care contribuie fiecare atom (aici, constant patru), numărul de O.M.L. (aici patru) și O.M.A. (tot patru) care se formează, precum și numărul electronilor care populează acești O.M. De exemplu, la Li_2 : din 8 O.A. se formează 8 O.M., fiecare atom Li aducînd cu sine un electron de valență, cei doi atomi posedă deci o pereche de electroni, care se distribuie pe O.M.L. σ_{2s} . La Be_2 , două perechi de electroni, cîte

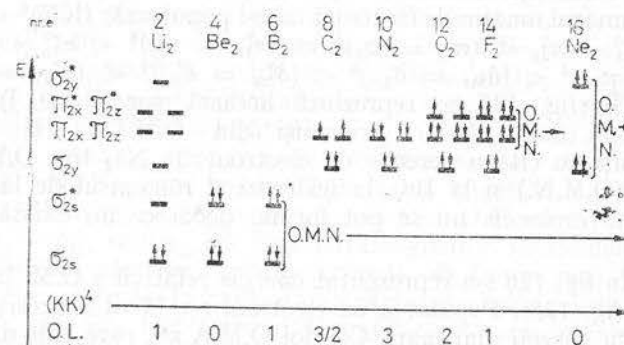


Fig. 124 Succesiunea O.M. (nivelelor de energie) în moleculele diatomice homonucleare ale elementelor perioadei a doua și popularea lor cu electroni (ex. 2-47 h)

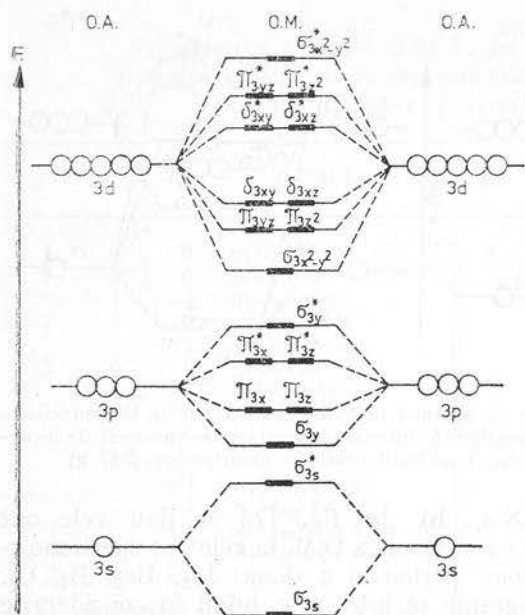
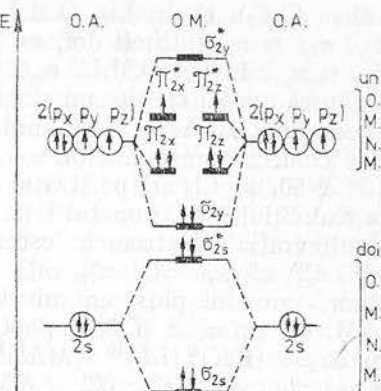


Fig. 125 Succesiunea O.M. (nivelelor de energie) în moleculele diatomice homonucleare ale elementelor perioadei a treia (ex. 2-47 i)

o pereche de la fiecare atom populează O.M.L. σ_{2s} și O.M.A. σ^*_{2s} care devin astfel doi O.M.N.M. etc. La fel se procedează și pentru celelalte cazuri. i) La elementele perioadei a treia, față de elementele perioadei a doua se adaugă O.A. 3d, care formează O.M. de tip σ , π și δ . Din cei 18 O.A. se formează următorii O.M. (se indică succesiunea energetică a O.M. și numărul maxim de electroni care-i populează: $(KK)^4 < (LL)^{16} < \sigma^2_{3s} < \sigma^{*2}_{3s} < \sigma^2_{3y} < (\pi_{3x} = \pi_{3z})^4 < (\pi^*_{3x} = \pi^*_{3z})^4 < \sigma^{*2}_{3y} < \sigma^2_{3x^2-y^2} < (\pi_{3xy} = \pi_{3z^2})^4 < (\delta_{3xz} = \delta_{3yz})^2 < (\delta^*_{3xz} = \delta^*_{3yz})^4 < (\pi^*_{3xy} = \pi^*_{3z^2})^4 < \sigma^{*2}_{3(x^2-y^2)}$. În fig. 125 se reprezintă această succesiune. j) În molecula N_2 sînt doi O.M.N., proveniți din O.M.L. σ_{2s} și O.M.A. σ^*_{2s} , ambii ocupați cu câte o pereche de electroni; la Ne_2 toți O.M. sînt de nelegătură (O.M.N.) și la Be_2 , la fel (vezi și răspunsul de la exercițiul 2-45). Aceste molecule nu se pot forma, deoarece nu există O.M. de legătură.

2-48. În fig. 126 s-a reprezentat energia relativă a O.M. în molecula O_2 (vezi și fig. 123). Popularea cu electroni s-a făcut succesiv de la σ_{2s} spre O.M. cu energii mai mari. Cei doi O.M.A. π^* , care sînt dublu degenerați, conțin câte un singur electron neîmperecheat, deoarece O.M. se populează cu electroni la fel ca și O.A. și, conform regulilor lui Hund (vezi capitolul I exercițiul 1-40), orbitalii degenerați se ocupă

Fig. 126 Aplicarea regulilor lui Hund la popularea cu electroni a O.M. din molecula O_2 (ex. 2-48)



mai întâi fiecare cu câte un electron neîmperecheat. Astfel, în molecula O_2 cei $6 + 6 = 12$ electroni (6 perechi) se distribuie precum urmează: $\sigma^2_{2s} \sigma^{*2}_{2s} \sigma^2_{2y} \pi^2_{2x} \pi^2_{2z} \pi^{*1}_{2x} \pi^{*1}_{2z}$. Aceasta este configurația electronică a moleculei O_2 . Molecula are populați cu electroni doi O.M.N. (σ^2_{2s} și σ^{*2}_{2s}), trei O.M.L. (σ^2_{2y} , π^2_{2x} și π^2_{2z}) și doi O.M.A. (π^{*1}_{2x} și π^{*1}_{2z}).

2-49. Se reprezintă configurațiile electronice pentru fiecare moleculă. Se neglijează stratul interior $(\sigma_{1s} \sigma^*_{1s})^4$ sau $(KK)^4$: $Li_2 = \sigma^2_{2s}$; $Be_2 = \sigma^2_{2s} \sigma^{*2}_{2s}$; $B_2 = \sigma^2_{2s} \sigma^{*2}_{2s} \sigma^2_{2y}$; $C_2 = \sigma^2_{2s} \sigma^{*2}_{2s} \sigma^2_{2y} \pi^2_{2x} \pi^2_{2z}$; $N_2 = \sigma^2_{2s} \sigma^{*2}_{2s} \sigma^2_{2y} \pi^2_{2x} \pi^2_{2z}$; $O_2 = \sigma^2_{2s} \sigma^{*2}_{2s} \sigma^2_{2y} \pi^2_{2x} \pi^2_{2z} \pi^{*1}_{2x} \pi^{*1}_{2z}$; $F_2 = \sigma^2_{2s} \sigma^{*2}_{2s} \sigma^2_{2y} \pi^2_{2x} \pi^2_{2z} \pi^{*2}_{2x} \pi^{*2}_{2z}$; $Ne_2 = \sigma^2_{2s} \sigma^{*2}_{2s} \sigma^2_{2y} \pi^2_{2x} \pi^2_{2z} \pi^{*2}_{2x} \pi^{*2}_{2z} \sigma^{*2}_{2z}$. a) Se calculează O.L. aplicînd relația 2-16 pentru fiecare moleculă: $(2-0)/2=1$ (Li_2); $(2-2)/2=0$ (Be_2); $(4-2)/2=1$ (B_2); $(6-2)/2=2$ (C_2); $(8-2)/2=3$ (N_2); $(8-4)/2=2$ (O_2); $(8-6)/2=1$ (F_2) și $(8-8)/2=0$ (Ne_2). Moleculele pentru care O.L. = 0 nu pot avea o existență reală (vezi răspunsurile la exercițiile 2-45 și 2-46). Prin urmare nu se pot forma Be_2 și Ne_2 . Moleculele care au numai legătură σ realizată cu O.M.L. $\sigma(2p_y - 2p_y)$, sau σ_{2y} , au O.L. = 1, adică au multiplicitatea unu și sînt: Li_2 , B_2 și F_2 ; molecula O_2 are o legătură dublă: o legătură $\sigma(2p_y - 2p_y)$, sau σ_{2y} , și o legătură $\pi(2p_x + 2p_x)$, sau π_{2x} , deci are multiplicitatea doi. b) Molecula cea mai stabilă este N_2 , care are multiplicitatea trei (O.L. = 3), realizată printr-un O.M. $\sigma(2p_y - 2p_y)$, sau σ_{2y} , și doi O.M. $\pi: \pi(p_x + p_x)$, sau π_{2x} , și $\pi(p_z + p_z)$, sau π_{2z} . c) Sînt paramagnetice moleculele C_2 și O_2 care au câte doi electroni neîmperecheați. d) Devin mai stabile prin ionizare acele molecule, la care se îndepărtează electronii de pe O.M.A., astfel: Be^+_2 , O^+_2 , F^+_2 , Ne^+_2 (cationii Be^+_2 și Ne^+_2 pot avea o existență reală, de exemplu, în tuburile de descărcări electrice în gaze rarefiate). De asemenea, devin mai stabile prin adădire de electroni moleculele care au electroni neîmperecheați pe O.M.L. (C^-_2 și C^{2-}_2 de exemplu în carbura de

calciu CaC_2). e) În Li_2 , O.M.L. σ_{2s} ; în B_2 , O.M.L. σ_{2y} ; în C_2 , O.M.L. σ_{2y} , π_{2x} , și π_{2z} (ultimii doi, cu câte un electron); în N_2 , O.M.L. σ_{2y} , π_{2x} și π_{2z} ; în O_2 , O.M.L. σ_{2y} , π_{2x} și π_{2z} . Ultimii participă efectiv la legătură numai cu câte un singur electron, deoarece electronii neîmperecheați din O.M.A. π_{2x} și π_{2z} anulează efectul de legare a câte unui electron din O.M.L. corespunzător.

2-50. a) Cl_2 are pe stratul exterior $9 + 9 = 18$ O.A. (vezi răspunsul la exercițiul 2-47, punctul i) și $7 + 7 = 14$ electroni sau 7 perechi de e . Configurația electronică este: $\text{Cl}_2 = (\text{KK})^4 (\text{LL})^{16} \sigma_{3s}^2 \sigma_{3s}^{*2} \sigma_{3y}^2 \pi_{3x}^2 \pi_{3z}^2 \pi_{3x}^{*2} \pi_{3z}^{*2} \sigma_{3x}^2 \sigma_{3x}^{*2} \sigma_{3y}^2 \sigma_{3y}^{*2} \sigma_{3z}^2 \sigma_{3z}^{*2} \sigma_{3x}^2 \sigma_{3x}^{*2} \sigma_{3y}^2 \sigma_{3y}^{*2} \sigma_{3z}^2 \sigma_{3z}^{*2}$. Față de fluor, are în plus un nivel ocupat cu O.M.N., nivelul (LL) și O.M. de tip σ , π și δ , nepopulați cu electroni (vezi exercițiul 2-46 i). b) $\text{Br}_2 = (\text{KK})^4 (\text{LL})^{16} (\text{MM})^{16} \sigma_{4s}^2 \sigma_{4s}^{*2} \sigma_{4y}^2 \pi_{4x}^2 \pi_{4z}^2 \pi_{4x}^{*2} \pi_{4z}^{*2} \sigma_{4y}^2 \sigma_{4y}^{*2} \sigma_{4x}^2 \sigma_{4x}^{*2} \sigma_{4z}^2 \sigma_{4z}^{*2} \sigma_{4x}^2 \sigma_{4x}^{*2} \sigma_{4y}^2 \sigma_{4y}^{*2} \sigma_{4z}^2 \sigma_{4z}^{*2}$ (mai există încă 14 O.M. formați prin contopirea O.A. 4f și anume un O.M.L. σ f; doi O.M.L. π f, doi O.M.L. δ f, doi O.M.L. ϕ f, precum și O.M.A. corespunzători acestor O.M.L. Față de F_2 molecula are în plus cele două nivele (LL) și (MM) conținând O.M.N. precum și O.M. σ , π , δ și ϕ din nivelul $n = 4$, nepopulați cu electroni. De obicei O.M. nepopulați nu se mai scriu.

2-51. Se reprezintă fie succesiunea energetică a O.M. ca în exercițiul 2-47, punctul f, fie configurația electronică a celor cinci specii moleculare ale oxigenului (se neglijează nivelul interior KK). În paranteză se indică numărul electronilor exteriori. Pentru anionul peroxid: O_2^{2-} ($14e$) = $\sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2} \sigma_{2y}^2 \pi_{2x}^2 \pi_{2z}^2 \pi_{2x}^{*2} \pi_{2z}^{*2}$; O.L. = $(8-6)/2 = 1$; este mai puțin stabil ca O_2 (O.L. este de două ori mai mic ca în O_2) deci covalența este mai lungă și are deci tendința accentuată a se descompune: $\text{O}_2^{2-} \rightarrow \text{O} + \text{O}^{2-}$. Anionul O_2^- ($13e$) are un e mai puțin în O.M.A. π^* față de O_2 ($\pi_{2x}^{*1} \pi_{2z}^{*1}$), deci O.L. = $(8-5)/2 = 3/2$ și este mai stabil ca O_2 , dar mai instabil ca O_2 . Pentru O_2 vezi exercițiile 2-47, 2-48, 2-49; cationul O_2^+ ($11e$) = $\sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2} \sigma_{2y}^2 \pi_{2x}^2 \pi_{2z}^2 \pi_{2x}^{*1} \pi_{2z}^{*1}$, are un electron mai puțin în O.M.A. π^* decât O_2 (O.M.A. $\pi_{2x}^{*1} \pi_{2z}^{*1}$); O.L. = $(8-3)/2 = 5/2$ este mai mare ca la O_2 deci molecula O_2^+ este mai stabilă, legătura este mai scurtă. Cationul O_2^{+} are un electron mai puțin ca O_2^+ și deci nu are nici un electron în O.M.A. π^* . Valoarea O.L. = $(8-2)/2 = 3$ este maximă (este de același ordin cu O.L. pentru N_2), este specia cea mai stabilă și distanța internucleară cea mai mică.

2-52. a) În HF, 5 O.A. dau 5 O.M., dintre care $2-1=1$ O.M.L.B. σ (σ_b) și corespunzător există 1 O.M.A.B. σ^* (σ_b^*). Ceilalți sînt O.M.N.M. (π_{ne}). În moleculă sînt 8 e , adică 4 perechi de e , care populează O.M.L.B. σ și cei trei O.M.N.M. Configurația electronică a moleculei HF (ținînd seama numai de orbitalii stratului de valență) este: $1(\text{O.M.L.B.}\sigma)^2 3(\text{O.M.N.M.})^6 1(\text{O.M.A.B.}\sigma^*)^0$, sau mai simplu: $\sigma_b^2 3\pi_{ne}^6 \sigma_b^{*0}$. b) În CH_4 din 8 O.A. se formează 8 O.M. dintre care $5-1=4$ O.M.L.B. σ

Molecula conține 4 perechi e exteriori, deci configurația CH_4 este: $4(\text{O.M.L.B.}\sigma)^8 4(\text{O.M.A.B.}\sigma^*)^0$ sau: $4\sigma_b^8 4\sigma_b^{*0}$. c) Configurația NH_3 este: $3(\text{O.M.L.B.}\sigma)^6 1(\text{O.M.N.M.})^2 3(\text{O.M.A.B.}\sigma^*)^0$, sau: $3\sigma_b^6 \pi_{ne}^2 \sigma_b^{*0}$. d) În PCl_3 există în total $9 \times 6 = 54$ O.A. populați cu 40 e adică 20 perechi de e . Configurația moleculei este următoarea $5(\text{O.M.L.B.}\sigma)^{10} 15(\text{O.M.N.M.})^{30} 24(\text{O.M.N.M.})^0 5(\text{O.M.A.B.}\sigma^*)^0$, sau $5\sigma_b^{10} 15\pi_{ne}^{30} 24\pi_{ne}^0 5\sigma_b^{*0}$. e) Pentru SiF_4 : $4(\text{O.M.L.B.}\sigma)^8 12(\text{O.M.N.M.})^{24} 5(\text{O.M.N.M.})^0 4(\text{O.M.A.B.}\sigma^*)^0$, sau $4\sigma_b^8 12\pi_{ne}^{24} 5\pi_{ne}^0 4\sigma_b^{*0}$. f) Pentru SiCl_4 : $4(\text{O.M.L.B.}\sigma)^8 13(\text{O.M.N.M.})^{26} 24(\text{O.M.N.M.})^0 4(\text{O.M.A.B.}\sigma^*)^0$, sau $4\sigma_b^8 13\pi_{ne}^{26} 24\pi_{ne}^0 4\sigma_b^{*0}$. g) La XeF_2 se neglijează O.A. f și g. Din 17 O.A. rezultă 17 O.M. care sînt populați cu $18 + 2 \times 7 = 22 e$. Configurația electronică este: $2(\text{O.M.L.B.}\sigma)^4 9(\text{O.M.N.M.})^{18} 4(\text{O.M.N.M.})^0 2(\text{O.M.A.B.}\sigma^*)^0$, sau $2\sigma_b^4 9\pi_{ne}^{18} 4\pi_{ne}^0 2\sigma_b^{*0}$. h) În Hg_2Cl_2 se consideră câte 9 O.A. la fiecare atom, fiind în total $9 \times 4 = 36$ O.A. deci 36 O.M. Aceștia se populează cu $(2 \times 2) + (2 \times 7) = 18 e$, adică 9 perechi de e . Configurația moleculei este: $3(\text{O.M.L.B.}\sigma)^6 6(\text{O.M.N.M.})^{12} 24(\text{O.M.N.M.})^0 3(\text{O.M.A.B.}\sigma^*)^0$, sau $3\sigma_b^6 6\pi_{ne}^{12} 24\pi_{ne}^0 3\sigma_b^{*0}$.

2-53. a) În NO_3^- există $4 \times 4 = 16$ O.A. care dau 16 O.M. Aceștia se populează cu 24 e (12 perechi de e). Pentru a satisface saturația O.M. cu electroni se presupune existența a trei legături simple, realizate prin $3(\text{O.M.L.B.}\sigma)$ și o legătură π care se extinde la toate cele patru nuclee, deci este tetracentrică. În acest fel se explică echivalența celor trei legături N-O. La formarea O.M. π tetracentric (π_{tetr}), fiecare nucleu contribuie cu câte un O.A. Se formează deci patru O.M. tetracentrici, între care unul este O.M.L. Tetr. π (π_{tetr}), unul este O.M.A. Tetr. π^* (π_{tetr}^*) și rămîn doi O.M. tetracentrici neimplicați în vreo legătură. Aceștia sînt O.M.N. Tetr. π , sau $\pi_{ne(tetr)}$. Astfel, configurația anionului NO_3^- este: $3(\text{O.M.L.B.}\sigma)^6 2(\text{O.M.N. Tetr.})^4 6(\text{O.M.N.M.})^{12} 1(\text{O.M.L. Tetr. } \pi)^2 1(\text{O.M.A. Tetr. } \pi^*)^0 3(\text{O.M.A.B.}\sigma^*)^0$ sau $3\sigma_b^6 2\pi_{ne(tetr)}^4 6\pi_{ne}^{12} \pi_{tetr}^2 \pi_{tetr}^{*0} \sigma_b^{*0}$. De obicei, se omit O.M. care nu sînt purtători de electroni. La fel se analizează și celelalte specii moleculare, pornind de la cunoașterea unor date empirice despre numărul și felul legăturilor din fiecare specie.

b) În CO_3^{2-} (izoelectronic cu NO_3^-), configurația electronică este aceeași ca la NO_3^- (vezi a). c) Anionul BO_3^{3-} , izoelectronic cu NO_3^- și CO_3^{2-} , are aceeași configurație electronică și geometrică (vezi a). d) În anionul SiO_4^{4-} există $(5-1)=4$ O.M.L.B. σ formați cu participarea O.A. p ai atomilor de O și cu cei 4 O.H. sp^3 ai Si și un O.M.L. Pent. $\pi(\pi_{pent})$ la a cărui formare participă cu câte un orbital fiecare atom. Astfel, se mai formează un O.M.A. Pent. $\pi^*(\pi_{pent}^*)$ și trei O.M.N. Pent., sau $\pi_{ne(pent)}$. Din cei 25 O.A. exteriori se formează următorii O.M.: $4(\text{O.M.L.B.}\sigma)^8 3(\text{O.M.N. Pent.})^6 12(\text{O.M.N.M.})^{16} 1(\text{O.M.L. Pent. } \pi)^2 1(\text{O.M.A. Pent. } \pi^*)^0 4(\text{O.M.A.B.}\sigma^*)^0$, sau $4\sigma_b^8 3\pi_{ne(pent)}^6 8\pi_{ne}^{16} \pi_{pent}^2 \pi_{pent}^{*0} \sigma_b^{*0}$ (pentru comparație cu interpretarea prin M.L.V. vezi exercițiul 2-24). e) Anionul

PO_4^{3-} fiind izoelectronic cu SiO_4^{4-} are aceeași configurație electronică (vezi d); **f)** Anionul SO_4^{2-} este izoelectronic cu ceilalți doi oxoanioni, SiO_4^{4-} și PO_4^{3-} , având aceeași configurație electronică (vezi d). **g)** Anionul ClO_4^- este izoelectronic cu ceilalți trei oxoanioni, de la d-f având aceeași configurație electronică (vezi d). **h)** În C_6H_6 sînt $(6 \times 4) + 6 = 30$ O.A. exteriori care dau 30 O.M. Aceștia realizează 12 legături σ bicentrice și trei legături π extinse la cele șase nuclee de C (în cazul moleculelor ciclice numărul O.M.L.B. σ este egal cu numărul atomilor). Numărul electronilor este $6 \times 4 + 6 = 30$, respectiv 15 perechi. Configurația electronică a C_6H_6 este: $12(\text{O.M.L.B.}\sigma)^{24} 2(\text{O.M.N. Hexa.})^4 1(\text{O.M.L. Hexa. } \pi)^2 1(\text{O.M.A. Hexa. } \pi^*)^0 12(\text{O.M.A.B.}\sigma^*)^0$, sau $12\sigma_b^{24} 2\pi_{ne(hexa)}^4 \pi_{hexa}^2 \pi_{hexa}^0 \sigma_b^0$. **i)** Molecula $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ fiind izoelectronică cu C_6H_6 are configurația electronică identică. Aportul electronic al atomilor este diferit (B cite trei e , N cite cinci e , H cite un e) diferă și densitatea electronică în jurul nucleelor, electronegativitatea lor fiind diferită; numărul total de electroni este același ca la C_6H_6 : $(3 \times 3) + (3 \times 5) + 6 = 30$. **j)** În XeO_4 există $9 + (4 \times 4) = 25$ O.A. (se neglijează O.A. 5f și 5g ai Xe care au energie prea mare și nu participă la realizarea legăturilor). În moleculă există patru legături σ și patru legături π . Numărul electronilor de pe stratul de valență este: $8 + (4 \times 6) = 32$. Configurația electronică a moleculei XeO_4 este: $4(\text{O.M.L.B.}\sigma)^8 8(\text{O.M.N.M.})^{16} 4(\text{O.M.L.B.}\pi)^8 1(\text{O.M.N.M.})^0 4(\text{O.M.A.B.}\pi^*)^0 4(\text{O.M.A.B.}\sigma^*)^0$, sau $4\sigma_b^8 8\pi_{ne}^{16} 4\pi_{ne}^8 4\pi_b^0 4\sigma_b^0$.

2-54. Se ia în considerație analiza făcută în cadrul răspunsului la exercițiul 2-53: **I)** **a, b** și **e**, O.L. = $1 + 1/3 = 4/3$ sau 1,33; **c** și **d** O.L. = $1 + 1/4 = 5/4$ sau 1,25; **f**, O.L. = 2. **II)** în **a, b, c, d** și **e** — legături π extinse la toate nucleele; în **f** — legături π localizate. **III)** **a, b** și **e**, legăturile σ sînt între O.H. sp^2 (C, N și B) și O.A. p (O), legătura π între O.A. p nehibridizați; **c** și **d**, legăturile σ se stabilesc între O.H. sp^3 (S și Cl) și O.A. p (O), legăturile π se realizează cu O.A. nehibridizați $3d$ de la S și Cl și $2p$ de la O; **f**, legăturile σ se stabilesc cu O.H. sp^3 (Xe) și O.A. p de la O. Legăturile π localizate se stabilesc cu O.A. d de la Xe și O.A. p de la O.

2-55. I) **a)** $4/3$ (vezi răspunsul de la exercițiul 2-54). **b)** În NO_2^- sînt 12 O.M. cu 18 e . Configurația NO_2^- este $2(\text{O.M.L.B.}\sigma)^4 1(\text{O.M.N. Tr.})^2 5(\text{O.M.N.M.})^{10} 1(\text{O.M.L.Tr.}\pi)^2 1(\text{O.M.A.Tr.}\pi^*)^0 2(\text{O.M.A.B.}\sigma^*)^0$, sau $2\sigma_b^4 \pi_{ne(tr)}^2 5\pi_{ne}^{10} \pi_{tr}^2 \pi_{tr}^0 2\sigma_b^0$; O.L. = $1 + 1/2 = 3/2$, sau 1,5. **c)** Pentru molecula $\text{:N}=\text{O:}$, configurația electronică este $\text{NO} = 1(\text{O.M.L.B.}\sigma)^2 3(\text{O.M.N.M.})^6 1(\text{O.M.N.M.})^1 1(\text{O.M.L.B.}\pi)^2 1(\text{O.M.A.B.}\pi^*)^0 1(\text{O.M.A.B.}\sigma^*)^0$ sau: $\sigma_b^2 3\pi_{ne}^6 \pi_{ne}^1 \pi_b^2 \pi_b^0 \sigma_b^0$; O.L. = 2. **d)** Pentru NO_2 configurația electronică este $2(\text{O.M.L.B.}\sigma)^4 5(\text{O.M.N.M.})^{10} 1(\text{O.M.L.Tr.}\pi)^2 1(\text{O.M.N.Tr.})^1 1(\text{O.M.A.Tr.}\pi^*)^0 2(\text{O.M.A.B.}\sigma^*)^0$, sau $2\sigma_b^4 \pi_{ne(tr)}^2 5\pi_{ne}^{10} \pi_{tr}^2 \pi_{tr}^0 2\sigma_b^0$; O.L. = $1 + 1/2 = 3/2$, sau 1,50. Sînt echivalente legăturile din NO_2^-

și NO_2 . **II)** Pentru N—O, O.L. = 1,5, pentru N—OH, O.L. = 1, deci legătura N—O este mai scurtă decît N—OH.

2-56. Se procedează ca în exercițiile 2-54, 2-55 etc., deosebirea constînd în faptul că aici există combinații ternare, adică formate din trei feluri de atomi. Aceasta nu modifică în principiu modul de tratare a problemei. **a)** În H_2CO_3 sînt $(6-1)=5$ legături σ și o legătură π bicentrică. Numărul total de O.M. este $2 + 4 + 3 \times 4 = 18$. Aceștia sînt populați cu $2 + 4 + 4 \times 6 = 24 e$, adică 12 perechi de electroni. Configurația electronică a moleculei este: $5(\text{O.M.L.B.}\sigma)^{10} 6(\text{O.M.N.M.})^{12} 1(\text{O.M.L.B.}\pi)^2 1(\text{O.M.A.B.}\pi^*)^0 5(\text{O.M.A.B.}\sigma^*)^0$, sau mai simplu: $5\sigma_b^{10} 6\pi_{ne}^{12} \pi_b^2 \pi_b^0 5\sigma_b^0$; cu π_{ne} s-au notat O.M.N.M. **b)** În molecula acidului sulfuros există 23 O.M. cu 26 e (13 perechi de e) și anume: $5(\text{O.M.L.B.}\sigma)^{10} 7(\text{O.M.N.M.})^{14} 1(\text{O.M.L.B.}\pi)^2 4(\text{O.M.N.M.})^0 1(\text{O.M.A.B.}\pi^*)^0 5(\text{O.M.A.B.}\sigma^*)^0$, sau mai simplu: $5\sigma_b^{10} 7\pi_{ne}^{14} \pi_b^2 4\pi_{ne}^0 \pi_b^0 5\sigma_b^0$. **c)** Molecula de fosgen conține: 26 O.M. populați cu 24 e (12 perechi de e). Configurația electronică a moleculei este: $3(\text{O.M.L.B.}\sigma)^6 8(\text{O.M.N.M.})^{16} 1(\text{O.M.L.B.}\pi)^2 8(\text{O.M.N.M.})^0 1(\text{O.M.A.B.}\pi^*)^0 3(\text{O.M.A.B.}\sigma^*)^0$, sau mai simplu: $3\sigma_b^6 8\pi_{ne}^{16} \pi_b^2 8\pi_{ne}^0 \pi_b^0 3\sigma_b^0$. **d)** Molecula de acid cloros conține 18 O.M. populați cu 10 perechi de electroni, precum urmează: $3(\text{O.M.L.B.}\sigma)^6 6(\text{O.M.N.M.})^{12} 1(\text{O.M.L.B.}\pi)^2 4(\text{O.M.N.M.})^0 1(\text{O.M.A.B.}\pi^*)^0 3(\text{O.M.A.B.}\sigma^*)^0$, sau mai simplu: $3\sigma_b^6 6\pi_{ne}^{12} \pi_b^2 4\pi_{ne}^0 \pi_b^0 \sigma_b^0$. **e)** Molecula de acid azotos conține 13 O.M., populați cu 9 perechi de electroni, precum urmează: $3(\text{O.M.L.B.}\sigma)^6 5(\text{O.M.N.M.})^{10} 1(\text{O.M.L.B.}\pi)^2 1(\text{O.M.A.B.}\pi^*)^0 3(\text{O.M.A.B.}\sigma^*)^0$, sau mai simplu: $3\sigma_b^6 5\pi_{ne}^{10} \pi_b^2 \pi_b^0 3\sigma_b^0$. O.M. s-au notat în ordinea crescătoare a energiilor lor.

2-57. a) $3 \times 4 = 12$; **b)** 12 O.M. dintre care $(3-1) = 2(\text{O.M.L.B.}\sigma)^4 1(\text{O.M.N.Tr.})^2 5(\text{O.M.N.M.})^{10} 1(\text{O.M.L.Tr.}\pi)^2 1(\text{O.M.A.Tr.}\pi^*)^0 2(\text{O.M.A.B.}\sigma^*)^0$, sau: $2\sigma_b^4 \pi_{ne(tr)}^2 5\pi_{ne}^{10} \pi_{tr}^2 \pi_{tr}^0 \sigma_b^0$. **c)** La punctul b, O.M. au fost scriși în ordinea crescătoare a energiilor lor. **d)** Vezi punctul b. **e)** Vezi fig. 127. Tratarea O.M.L. σ ca fiind bicentrice în cadrul M.O.M. (care consideră toate legăturile ca fiind extinse sau policentrice) este un artificiu de interpretare, care simplifică mult analiza. Rezultatul final al calculelor este același fie că se consideră O.M.L. bicentrice, fie policentrice. Rezultatele intermediare și modul de calcul diferă.

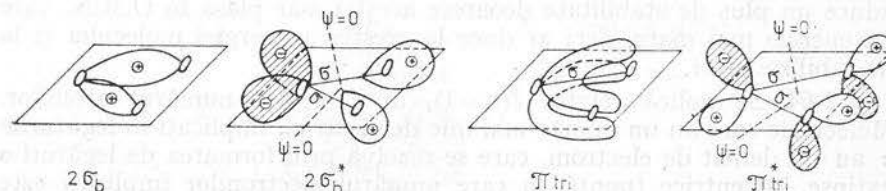


Fig. 127 Reprezentarea O.M. din molecula O_3 (ex. 2-57 e)

2-58. Pentru NO_2^- (vezi exercițiul 2-55 punctul b). Pentru NO_2 (idem, punctul d). Pentru NO_2^+ , având $4 \times 3 = 12$ O.M. și $4 + (2 \times 6) = 16$ electroni, configurația este: $\text{NO}_2^+ = 2(\text{O.M.L.B.}\sigma)^4 1(\text{O.M.N. Tri})^2 4(\text{O.M.N.M.})^8 1(\text{O.M.L.Tr}\pi)^2 1(\text{O.M.N.M.})^0 1(\text{O.M.A.Tr.}\pi^*)^0 2(\text{O.M.A.B.}\sigma^*)^0$, sau: $2\sigma_b^4 \pi_{ne(tr)}^2 4\pi_{ne}^8 \pi_{tr}^2 \pi_{ne}^0 \pi_{tr}^0 2\sigma_b^0$. În NO_2^- și NO_2 , unde azotul are o pereche de electroni și respectiv un electron neparticipant, hibridizarea este triunghiulară, sau sp^2 . În NO_2^+ , unde azotul nu are electroni neparticipanți, hibridizarea este digonală, sau sp . În consecință, speciile moleculare NO_3^- și NO_2 sînt unghiulare iar NO_2^+ este liniar.

2-59. Toate sînt liniare, deoarece atomul central este hibridizat sp . Dintre acestea CO_2 , NCO^- , N_3^- și N_2O sînt izoelectronice cu NO_2^+ , iar COS , CS_2 și NCS^- au un număr egal de electroni în stratul de valență, adică sînt izostere.

2-60. CO cu N_2 ; COS cu ClCN ; O_3 cu NO_2^- ; NO_2^+ cu CO_2 ; NO cu O_2 ; Cl_2O cu $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$. Pentru analiza prin M.O.M. se procedează ca în exercițiul 2-53. Speciile izoelectronice, avînd configurații electronice identice, se aseamănă prin proprietățile lor fizice și chimice. De exemplu, CO și N_2 prezintă următoarele asemănări: molecula nepolară (N_2) sau foarte slab polară (CO); se topesc și fierb la temperaturi foarte joase ($\sim -200^\circ\text{C}$); sînt greu lichifiabili, se dizolvă foarte greu în apă și alți solvenți polari; sînt foarte stabili (O.L. = 3) și din această cauză prezintă o mare inerție chimică.

2-61. Sînt izoelectronice și au deci aceeași configurație electronică, aceeași configurație geometrică a moleculei și proprietăți asemănătoare (vezi și exercițiile 2-53 și 2-60). Ele se și deosebesc.

2-62. a) Normal ar trebui să fie $(8-1) = 7$ legături σ cu 14 e. Există un deficit de doi electroni. b) Normal ar trebui să fie $(14-1) = 13$ legături cu 26 e. Există un deficit de 4 electroni. În continuare se va nota numai deficitul de electroni. d) 2 e. e) 4 e. g) 6 e.

2-63. În B_2H_6 sînt 14 O.M. populați cu 12 e. Configurația electronică este $4(\text{O.M.L.B.}\sigma)^8 2(\text{O.M.L.Tr.}\sigma)^4 2(\text{O.M.N.Tr.})^0 2(\text{O.M.A.Tr.}\sigma^*)^0 4(\text{O.M.A.B.}\sigma^*)^0$, sau $4\sigma_b^8 2\sigma_{tr}^4 2\pi_{ne}^0 2\sigma_{tr}^0 4\sigma_b^0$. Deși există aparent un deficit de 2e, molecula este foarte stabilă deoarece toți O.M.L. sînt complet ocupați cu electroni. Un aport suplimentar de electroni nu ar aduce un plus de stabilitate deoarece aceștia s-ar plasa în O.M.N. care au energie mai mare, deci ar duce la creșterea energiei moleculei și la destabilizarea ei.

2-64. Se aplică relația $2(n-1)$, în care n — numărul atomilor. Moleculele care au un număr mai mic de electroni implicați în legăturile σ au un deficit de electroni, care se rezolvă prin formarea de legături σ extinse, tricentrice (punți) în care numărul electronilor implicați este de $2(n-2)$, astfel: c) trei; f) una; g, h, l) două.

2-65. a, d, e, f, g,

2-66. a) $\text{N} \rightarrow \text{H}$; b) $\text{N} \rightarrow \text{B}$; c) $\text{F} \rightarrow \text{Al}$; d) $\text{O} \rightarrow \text{H}$; e) $\text{N} \equiv \text{N} \rightarrow \text{O}$; f) $\text{HO} \rightarrow \text{B}$; g) $\text{Cl} \rightarrow \text{P}$; h) $\text{F} \rightarrow \text{Si}$; i) $\text{C} \rightarrow \text{B}$.

2-67. a) $\text{N}^{8+} \rightarrow \text{H}^{8-}$; b) $\text{N}^{8+} \rightarrow \text{B}^{8-}$; c) $\text{F}^{8+} \rightarrow \text{Al}^{8-}$; d) $\text{O}^{8+} \rightarrow \text{H}^{8-}$; e) $\text{N}^{8+} \rightarrow \text{O}^{8-}$; f) $\text{O}^{8+} \rightarrow \text{B}^{8-}$; g) $\text{Cl}^{8+} \rightarrow \text{P}^{8-}$; h) $\text{F}^{8+} \rightarrow \text{Si}^{8-}$; i) $\text{C}^{8+} \rightarrow \text{B}^{8-}$.

2-68. Vezi fig. 128.

2-69. Legătura π coordinativă există la a, b, c, d, f. Legătura dativă: a, c, d.

2-70. a, c și i) Legătură prin punte de Cl. b) Legătură coordinativă $\text{B} \leftarrow \text{H}$ cu formare de anion complex. d) Legătură coordinativă cu formare de aduct e) Legătură dativă $\text{F} \rightarrow \text{B}$. f) Legătură dativă $\text{B} \leftarrow \text{Cl}$ g) și h) Punte de hidrogen.

2-71. a) La $6,023 \times 10^{23}$ centre (nuclee de C). b) Fiecare atom de carbon are patru O.A. Se formează deci $4N$ O.M., dintre care $2N$ O.M.L. și $2N$ O.M.A. Fiecare atom de carbon are patru electroni de valență, N atomi au $4N$ electroni sau $2N$ perechi de electroni. Se ocupă complet cu electroni cei $2N$ O.M.L. (N O.M.L. σ și N O.M.L. π) și rămîn liberi $2N$ O.M.A. (N O.M.A. σ^* și N O.M.A. π^*), unde $N = 6,023 \times 10^{23}$. Toți O.M. sînt policentrici.

2-72. Un număr de n atomi de Li au $4n$ O.A. care dau $4n$ O.M., dintre care $2n$ O.M.L. și $2n$ O.M.A. Atomii de litiu conțin n electroni, adică $n/2$ perechi de electroni, care ocupă în stare fundamentală O.M.L. Astfel, cei $2n$ O.M.L. care formează banda de valență (B.V.) se ocupă în proporție de 25%.

2-73. Un atom-g de Na metalic conține $4 \times 6,023 \times 10^{23}$ O.M., dintre care $2 \times 6,023 \times 10^{23}$ O.M.L. Aceștia sînt populați cu $6,023 \times$

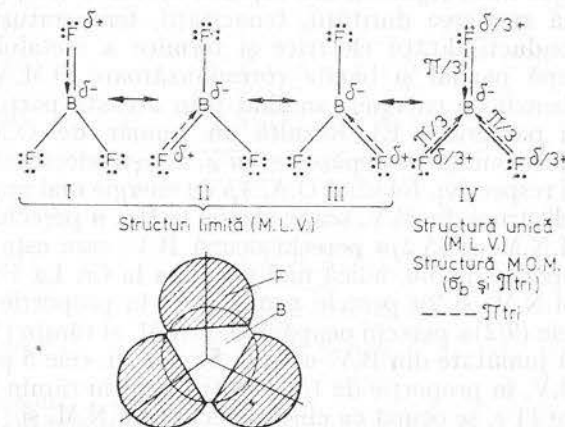


Fig. 128 Reprezentarea moleculei BF_3 (ex. 2-68)

$\times 10^{23}$ *e* sau $6,023 \times 10^{23}/2 = 3,011 \times 10^{23}$ perechi de *e*. Rămân neocupați cu electroni $2 \times 6,023 \times 10^{23} - 6,023 \times 10^{23}/2 = (3/2) \times 6,023 \times 10^{23} = 9,03 \times 10^{23}$ O.M.L. care formează banda de conducție a metalului.

2-74. Densitatea electronică este dublă față de cea a Li sau Na sau a oricărui metal alcalin, deoarece la un număr egal de O.M., la Ba, numărul electronilor este dublu. Astfel, cele n perechi de e ocupă jumătate din B.V., formată din cei $2n$ O.M.L.

2-75. Fiecare metal din blocul 3d contribuie la formarea rețelei cu cinci O.A. 3d și cu un O.A. 4s, în total cu cîte 6 O.A. În cazul a n atomi se formează $6n$ O.M., dintre care $3n$ O.M.L. și $3n$ O.M.A. Aceștia se populează cu electroni, care în stare fundamentală sînt cuplați. Astfel se poate scrie:

Elementul	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Electroni 3d	d^1	d^2	d^3	d^5	d^5	d^6	d^7	d^8	d^{10}	d^{10}
Total electroni (3d+4s)	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Total perechi de electroni la un atom	3/2	2	5/2	3	7/2	4	9/2	5	11/2	6

Pe măsură ce numărul electronilor de valență ai metalului crește, aceștia ocupă o porțiune tot mai mare din B.V. Astfel la Sc, $(3/2)n$ perechi ocupă jumătate din B.V., sau o pătrime din banda de energie. La Ti, cele $2n$ perechi ocupă $2/3$ din B.V., sau o treime din banda de energie. La V, cele $(5/2)n$ perechi ocupă $5/6$ din B.V. La Cr cu $3n$ perechi de electroni se ocupă B.V. De la Sc la Cr crește densitatea electronică în B.V. și, paralel, crește tăria legăturii din rețeaua metalică (energia de rețea), care determină creșterea durității, tenacității, temperaturii de fuziune și scăderea conductibilității electrice și termice a metalului. Începând cu Mn se ocupă parțial și banda corespunzătoare O.M.A. (porțiunea superioară a benzii de energie), anulînd prin aceasta parțial efectul de legare (vezi și paragraful E). Rezultă un număr de O.M.N.M. egal cu numărul electronilor ce depășește $6n e$. Acești electroni rămîn localizați la atomii respectivi, folosind O.A. $4p$ cu energie mai mare. Numărul perechilor de electroni din B.V. scade. Astfel la Mn, n perechi de electroni ocupă un O.M.N.M. și $(5/2)n$ perechi ocupă B.V. care este populată ca și la V, în proporție de $5/6$, adică mai puțin ca la Cr. La Fe, $2n$ perechi populează O.M.N.M. și $2n$ perechi ocupă B.V. în proporție de $2/3$ ca și la Ti. La Co cele $(9/2)n$ perechi ocupă 3 O.M.N.M. și rămîn $(3/2)n$ perechi care populează jumătate din B.V. ca și la Sc. La Ni, cele 5 perechi ocupă n perechi B.V. în proporție de $1/3$ și patru perechi rămîn în O.M.N.M. La Cu, care are 11 e , se ocupă cu cinci perechi O.M.N.M. și $(1/2)n$ perechi populează B.V. în proporție de $1/6$. Diferența dintre energia B.V. și

cea a nivelului $(n-1)d$ în care se află O.M.N.M. este foarte mică, încât aceștia se pot intersecta și o parte din electronii aflați pe O.M.N.M. participă la legătura metalică (așa cum iau parte de altfel și la formarea legăturii chimice în combinațiile Cu bivalent). La Zn, cei $10n$ electroni ($5n$ perechi) sînt localizați la atomi într-un înveliș complet ocupat cu electroni, a cărui energie este mult mai mică decît cea a O.A. $4s$ și $4p$. De aceea la Zn, legătura metalică se realizează cu participarea O.A. $4s$ și $4p$ ca la metalele din bloc s sau p . (Unii autori consideră chiar Zn și omologii săi Cd și Hg ca fiind metale reprezentative). Cei $2n$ electroni pe care-i conține Zn formează n perechi, cu care ocupă $1/2$ din B.V.

2-76. Se reprezintă configurațiile electronice ale elementelor (vezi anexa 2). Pentru configurația exterioară se pot folosi schemele lui Pauli. Cu X se notează orbitalul vacant, necesar structurii limită ionice, numit orbital metalic. Rezultă structurile date în tabelul nr. 18.

Tabelul 18

Configurația electronică a elementelor 3d în rețelele metalice,
interpretate în cadrul M.L.V. (exercitiul 2-76)

[illegible]

Cu s-au încadrat electronii inerti

Cu X s-a notat orbitalul metalic

2-77. V.M. a Cu este cinci (vezi exercițiul 2-76). Numerele de oxidare din combinațiile date sînt +1, +2 și +3.

2-78. Numărul de electroni din stratul de valență al cobaltului este nouă. Numărul de electroni împerecheați este $9 - 1,72 = 7,28$, dintre care două perechi sînt conținute în configurația atomică a cobaltului $\text{Co} = [\text{Ar}] \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow$. Pentru formarea legăturilor rămîn $7,28 - 2 = 5,28$ perechi de electroni la fiecare atom, adică ceva mai puțin ca la fer. S-a determinat că, pentru Co, Ni, Cu, Zn etc., orbitalul vacant (orbitalul metalic) aduce o contribuție de 0,72 legături/atom. În acest caz, pentru cobalt $5,28 + 0,72 = 6,00$ legături/atom, deci V.M. este șase.

2-79. Procentul atomic de 38,0% pentru Co și respectiv 62% pentru fer determină un număr de $0,62 \times 26 + 0,38 \times 27 = 26,38$ electroni pentru fiecare atom de Fe și Co în aliajul respectiv. Pentru aliajul Fe—Ni, numărul de electroni pentru fiecare atom este $0,91 \times 26 + 0,09 \times 28 = 26,18$. Valoarea medie este $(26,38 + 26,18)/2 = 26,28$ electroni/atom. Miezul atomic de argon conține 18 electroni/atom. Electronii exteriori miezului atomic sînt în număr de $26,28 - 18 = 8,28$ electroni/atom. Fiecare electron de legătură ocupă cite un orbital din cei nouă disponibili. Pentru formarea legăturilor prin perechi de electroni și pentru perechile neparticipante ale atomilor se ocupă 8,28 orbitali. Rămîn neocupați $9 - 8,28 = 0,72$ orbitali/atom. Această valoare de 0,72 orbital/centru (sau nucleu) reprezintă orbitalul metalic, care asigură rezonanța asincronă a legăturilor din rețeaua metalică.

2-80. I) F, O, N; II) 1) Hidruri moleculare (HF , H_2O , H_2O_2 , NH_3 , N_2H_4 etc.); 2) oxoacizi (HNO_3 , H_2SO_4 , HClO_4 , H_3PO_3 etc.); 3) săruri acide (Na_2HPO_4 , KHSO_4 etc.); 4) baze (LiOH , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ etc.); 5) alcooli primari (CH_3OH), secundari ($\text{R}_2 - \text{CHOH}$), terțiari (R_3COH); 6) fenoli ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$; $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$);

7) aldehyde (CH_2O , $\text{R}-\text{CHO}$); 8) acizi carboxilici (HCO_2H , $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$,

$\text{HO}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$); 9) amine primare ($\text{R}-\text{NH}_2$) și secundare (R_2NH);

10) imine ($\text{R}=\text{NH}$); 11) oxime ($\text{R}=\text{N}-\text{OH}$); 12) amide ($\text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{NH}_2$);

13) aminoacizi ($\text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{CO}_2\text{H}$); 14) cristalohidrați cu apă de coordinație și apă de anion, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, apă reticulară, apă zeolitică, apă de constituție, $\text{Te}(\text{OH})_6$; $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$; 15) amiduri (NH_2Na , NH_2Li); 16) imiduri (NHNa_2 , NHLi_2) etc. III) a, b, d, e, f, g, h, j, l, n, p, r, s, t.

2-81. Se formează legături de hidrogen, cite două la fiecare moleculă de apă. Cele două legături de hidrogen sînt dirijate spre vîrfurile unui tetraedru, deoarece orbitalii atomilor de oxigen sînt hibridizați sp^3 (fig. 129).

2-82. Din fig. 129 rezultă că lungimea legăturii de hidrogen în gheață este egală cu diferența dintre distanța $\text{O}-\text{O}$ și $\text{H}-\text{O}$ ($2,76 - 0,96$) $10^{-10} = 1,80 \times 10^{-10}\text{m}$. Legătura de hidrogen în gheață este aproximativ de două ori mai lungă decît legătura covalentă $\text{O}-\text{H}$, $1,80/0,96 = 1,88 \approx 1,9$.

2-83. În moleculele de apă există 2 O.M.A.B. σ^* sau $2\sigma_b^*$, neocupați cu electroni. Aceștia sînt mai extinși în spațiu și au energie mai mare. Electronii de pe O.M.N.M. se delocalizează parțial pe acești orbitali, realizînd o punte sau legătură tricentrică, asimetrică (mai scurtă pe direcția covalenței și mai lungă pe direcția legăturii de hidrogen), cu nucleul dezecranat al atomului de hidrogen de la o moleculă vecină. Aceasta explică de ce legătura de hidrogen este mai lungă decît cea covalentă și mai slabă decît aceasta.

2-84. Se ia în considerație o legătură $\text{O}-\text{H} \dots \text{O}'$. Rezultă următoarele patru structuri limită: $\text{O}-\text{H} \dots \text{O}' \leftrightarrow \text{O} \dots \text{H}-\text{O}' \leftrightarrow \text{O}^+ \dots \text{H}^+ - \text{O}' \leftrightarrow \text{O}-\text{H}^+ \dots \text{O}'^-$, dintre care două sînt ionice.

2-85. Anionul de bifluorură sau fluorură acidă, HF_2^- are structura $[\text{F} \dots \text{H} \dots \text{F}]^-$, în care hidrogenul, printr-o pereche de electroni, leagă doi atomi. Este deci o legătură prin punte de hidrogen. În M.O.M. se consideră următoarea distribuție a orbitalilor: $1(\text{O.M.L.Tr.}\sigma)^2 1(\text{O.M.N.Tr.})^2 6(\text{O.M.N.M.})^{12} 1(\text{O.M.A.Tr.}\sigma^*)^0$, sau $\sigma_{tri}^2 \pi_{ne(tri)}^2 6\pi_{ne(tri)}^{12} \sigma_{tri}^0$. Cele două legături $\text{F}-\text{H}$ sînt echivalente. În M.L.V. se consideră ca fiind o legătură σ delocalizată și se atribuie 4 structuri limită covalente, $[\text{F}^{\delta-} \dots \text{H} \dots \text{F}^{\delta+}]^- \leftrightarrow [\text{F}^{\delta+} \dots \text{H} \dots \text{F}^{\delta-}]^- \leftrightarrow [\text{F} \dots \text{H}^{\delta-} \dots \text{F}^{\delta+}]^- \leftrightarrow [\text{F}^{\delta+} \dots \text{H}^{\delta-} \dots \text{F}]^-$, și două structuri ionice, $[\text{F}^- \text{H} - \text{F}] \leftrightarrow [\text{F} - \text{H} \text{F}^-]$.

2-86. Se procedează ca în enunț. Pentru hibridizarea sp^2 (hibridizare trigonală sau triunghiulară) se formează trei O.H. echivalenți

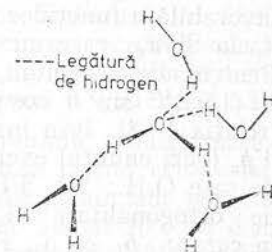


Fig. 129 Moleculele de apă în gheață ex. 2-81 și 2-82)

Ψ_I , Ψ_{II} și Ψ_{III} , care rezultă din combinarea funcțiilor de undă orbitale Ψ_s , Ψ_{p_x} și Ψ_{p_y} și care satisfac condițiile de normare și de ortogonalitate:

$$\Psi_I = (1/3)^{1/2}\Psi_s + (2/3)^{1/2}\Psi_{p_z}$$

$$\Psi_{II} = (1/3)^{1/2}\Psi_s - (1/6)^{1/2}\Psi_{p_x} + (1/2)^{1/2}\Psi_{p_y} \quad (2-6')$$

$$\Psi_{III} = (1/3)^{1/2}\Psi_s - (1/6)^{1/2}\Psi_{p_x} - (1/2)^{1/2}\Psi_{p_y}$$

Se vede că funcția Ψ_s se repartizează uniform între cei trei O.H. Funcția Ψ_{p_y} se împarte între O.H. Ψ_{II} și Ψ_{III} în măsură egală, iar funcția Ψ_{p_x} contribuie la toți O.H., dar în măsură mai mare la O.H. Ψ_I . Dependența unghiulară, adică funcțiile $\Theta(\theta)$ și $\Phi(\varphi)$ sînt aceleași ca și la hibridizarea tetraedrică, iar condiția de normare este: $a_1^2 + b_1^2 + c_1^2 = 1$, de unde rezultă coeficienții de mai sus. Reprezentarea în axe de coordonate carteziene $OxOyOz$ dă o distribuție plană (fig. 74).

2-87. Pentru hibridizarea sp (hibridizare digonală), luînd aceleași funcții Ψ_s , Ψ_{p_x} și condiția de normare $a_1^2 + b_1^2 = 2a_1^2 = 1$, de unde $a_1 = b_1 = (1/2)^{1/2}$, se obțin următoarele funcții care satisfac condițiile de ortogonalitate și de normare:

$$\Psi_I = (1/2)^{1/2}\Psi_s + (1/2)^{1/2}\Psi_{p_z}$$

$$\Psi_{II} = (1/2)^{1/2}\Psi_s - (1/2)\Psi_{p_y}$$

Se vede că ambele funcții au contribuții egale în ambii O.H. În coordonate $OxOyOz$ rezultă o distribuție coliniară de-a lungul axei Oy (vezi fig. 5).

2-88. În cazul hibridizării octaedrice sp^3d^2 sau d^2sp^3 , se combină liniar următoarele funcții de undă: Ψ_s , Ψ_{p_x} , Ψ_{p_y} și Ψ_{p_z} . La acestea se adaugă funcțiile a doi O.A. de tip d . Care anume O.A. de tip d participă la hibridizare rezultă din următorul raționament: O.A. de tip p se află de-a lungul axelor $OyOxOz$, deci pentru a obține o combinaire liniară favorabilă a funcțiilor de undă, orientarea cea mai favorabilă o au O.A. $d_{x^2-y^2}$ și d_{z^2} , care au lobii dispuși de-a lungul axelor de coordonate. Pentru acești orbitali, funcțiile $\Theta(\theta)$ și $\Phi(\varphi)$ se pot scrie: $\Psi_{d_{x^2-y^2}} = (15/4)^{1/2} \sin^2 \theta \cos \varphi$ (relația 1-91) și $\Psi_{d_{z^2}} = (5/4)^{1/2} (3 \cos^2 \theta - 1)$ (relația 1-88). Prin însumarea celor șase funcții orbitale Ψ_s , Ψ_{p_x} , Ψ_{p_y} , Ψ_{p_z} (vezi enunțul exercițiului 2-86) și $\Psi_{d_{x^2-y^2}}$, $\Psi_{d_{z^2}}$, se obține un set de șase O.H.: Ψ_I , Ψ_{II} , Ψ_{III} , Ψ_{IV} , Ψ_V , Ψ_{VI} , care satisfac condițiile de ortogonalitate și de normare: $a_1^2 + b_1^2 + c_1^2 + d_1^2 + e_1^2 + f_1^2 = 1$, în care a_1 , b_1 , c_1 , d_1 , e_1 , f_1 sînt coeficienții de contribuție ai O.A., s , p_x ,

p_y , p_z , $d_{x^2-y^2}$ și respectiv d_{z^2} . Setul de șase O.H. rezultă din următoarele ecuații (2-6'')

$$\Psi_I = (1/6)^{1/2}\Psi_s + (1/2)^{1/2}\Psi_{p_x} + (1/3)^{1/2}\Psi_{d_{z^2}}$$

$$\Psi_{II} = (1/6)^{1/2}\Psi_s + (1/2)^{1/2}\Psi_{p_x} + (1/2)^{1/2}\Psi_{d_{x^2-y^2}} - (1/12)^{1/2}\Psi_{d_{z^2}}$$

$$\Psi_{III} = (1/6)^{1/2}\Psi_s + (1/2)^{1/2}\Psi_{p_y} - (1/2)^{1/2}\Psi_{d_{x^2-y^2}} - (1/12)^{1/2}\Psi_{d_{z^2}}$$

$$\Psi_{IV} = (1/6)^{1/2}\Psi_s - (1/2)^{1/2}\Psi_{p_x} + (1/2)^{1/2}\Psi_{d_{x^2-y^2}} - (1/12)^{1/2}\Psi_{d_{z^2}}$$

$$\Psi_V = (1/6)^{1/2}\Psi_s - (1/2)^{1/2}\Psi_{p_y} - (1/2)^{1/2}\Psi_{d_{x^2-y^2}} - (1/12)^{1/2}\Psi_{d_{z^2}}$$

$$\Psi_{VI} = (1/6)^{1/2}\Psi_s - (1/2)^{1/2}\Psi_{p_x} + (1/3)^{1/2}\Psi_{d_{z^2}}$$

Se vede că funcția Ψ_s se distribuie uniform în toți O.H., deci are o contribuție de $(1/6)^{1/2}$ la fiecare O.H. Funcțiile Ψ_{p_x} , Ψ_{p_y} și Ψ_{p_z} se repartizează la cîte doi O.H., o dată prin însumare (+) și o dată prin diferență (—). Funcția $\Psi_{d_{x^2-y^2}}$ participă la O.H. care rezultă prin C.L.O.A. Ψ_s cu Ψ_{p_x} și Ψ_{p_y} și nu participă la O.H. rezultați prin C.L.O.A. Ψ_{p_z} , deoarece densitatea lui este zero de-a lungul axei Oz . Astfel, $\Psi_{d_{x^2-y^2}}$ participă la formarea a patru O.H. cu un coeficient de $(1/2)^{1/2}$ pentru fiecare. Funcția $\Psi_{d_{z^2}}$, avînd lobii pozitivi de-a lungul axei Oz și lobii negativi contopiți în planul xOy , participă cu pondere mare și cu semnul pozitiv (+) la formarea O.H. prin C.L.O.A. Ψ_s cu Ψ_{p_z} , coeficientul fiind de $(1/3)^{1/2}$ și contribuie cu o pondere mai mică, cu lobul negativ, la formarea celor patru O.H. prin C.L.O.A. Ψ_s cu Ψ_{p_x} și Ψ_{p_y} , avînd în acest caz semnul negativ (—) și coeficientul de $(1/12)^{1/2}$. Setul de șase O.H. se distribuie cu lobii pozitivi extinși de-a lungul celor trei axe de coordonate $OxOyOz$, formînd o configurație spațială octaedrică cu unghiul dintre O.H. de 90° (fig. 79). Aceasta fiind singura orientare, în cazul dat, care asigură echivalența celor șase O.H.

G. Stereochimia moleculelor simple

2-89. a și b) În ambele cazuri legăturile se realizează cu O.A. puri (nehibridizați) de tip p , care în atomi sînt reciproc perpendiculari. Deoarece legăturile se realizează pe direcția O.A. (puri și hibridizați), U.V. este egal cu unghiul dintre O.A., adică 90° (vezi și exercițiul 2-2).

2-90. I) Vezi fig. 130; a) tetraedric; b) bipiramidă triunghiulară; c) octaedric; d) bipiramidă pentagonală. II) La b în planul ecuatorial, care conține trei legături, U.V. este de 120° . Pozițiile polare sînt perpendiculare pe acest plan, deci sub unghi mai mic, de numai 90° . La d în planul ecuatorial, care conține șase legături, U.V. este de 72° . Pozițiile

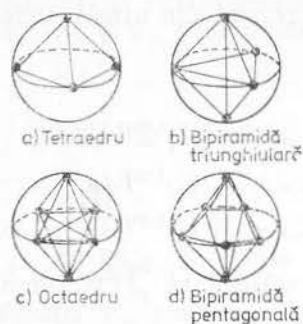


Fig. 130 Poliedre de coordinație (ex. 2-90 II)

polare sînt ca și mai sus, perpendiculare pe acest plan (90°), deci U.V. sînt mai mari decît în planul ecuatorial.

2-91. Vezi fig. 131. a) $n=2$; b) $n=3$; c) $n=4$; d) $n=5$; e) $n=6$; f) $n=7$.

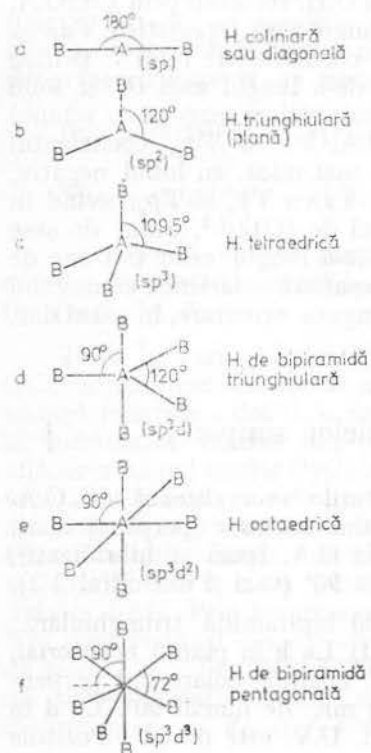
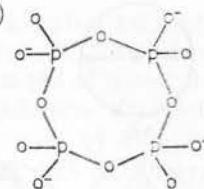


Fig. 131 Configurațiile spațiale ale moleculelor, determinate de hibridizarea atomului central (ex. 2-91)

Fig. 132 Anionul tetrametafosfat (ex. 2-94)



2-92. a) Moleculă AB_7 , U.V. = 72° în planul ecuatorial și 180° între pozițiile polare, sau 90° între o legătură polară și planul ecuatorial. b, c și h) Molecule AB_3 , U.V. = 120° . d) Moleculă AB_4 , U.V. = $109,5^\circ$ (mai precis $109^\circ 28'$) e) Moleculă AB_2 , U.V. = 180° . f) Moleculă AB_6 , U.V. = 90° . g) Moleculă AB_5 , U.V. = 120° în planul ecuatorial și 90° între o legătură polară și planul ecuatorial.

2-93. Configurația liniară sau diagonală (O.H. sp): j. Triunghiulară plană (O.H. sp^2): b și k. Tetraedrică (O.H. sp^3): a, c, d, i și l. Bipiramidă pentagonală (O.H. sp^3d): f și m. Octaedrică (O.H. sp^3d^2): e, g, h și n.

2-94. Suma unghiurilor unui poligon este $180(n-2)$, unde n — numărul de laturi. În cazul tetramerului $4\widehat{OPO} + 4\widehat{POP} = 1080^\circ$; dar $\widehat{POP} = \widehat{OPO} + 6^\circ$, sau $4\widehat{OPO} + 4(\widehat{OPO} + 6^\circ) = 1080^\circ$, sau $8\widehat{OPO} + 24 = 1080^\circ$ și $8\widehat{OPO} = 1056^\circ$, de unde $\widehat{OPO} = 132^\circ$ (iar $\widehat{POP} = 138^\circ$). Vezi fig. 132.

2-95. Vezi fig. 133. AB_2 (O.H. sp ; U.V. = 180° — liniară sau digonală); AB_3 (O.H. sp^2 ; U.V. = 120° — triunghiulară plană); AB_2E (O.H. sp^2 ; U.V. $\approx 120^\circ$ — unghiulară); AB_4 (O.H. sp^3 ; U.V. = $109^\circ 28'$ sau $109,5^\circ$ — tetraedrică); AB_3E (O.H. sp^3 ; U.V. $< 109,5^\circ$ — piramidală cu E în vîrf); AB_2E_2 (O.H. sp^3 ; U.V. $< 109,5^\circ$ — unghiulară; cu E_2 în poziție opusă legăturilor, ocupînd un unghi solid mai mare ca U.V.); AB_5 (O.H. sp^3d — bipiramidă triunghiulară, U.V. în planul ecuatorial 120° , între o legătură polară și planul ecuatorial 90°); AB_4E (O.H. sp^3d , piramidă pătratică cu atomul A și perechea E în vîrf numită configurație de bisfenoid; U.V. — variabil. Se remarcă faptul că E se plasează în planul ecuatorial, unde deschiderea unghiului este mai mare); AB_3E_2 (O.H. sp^3d , U.V. = 90° sau mai mic — molecula este în formă de T); AB_2E_3 (O.H. sp^3d ; U.V. = 180° — liniară sau digonală); AB_6 (O.H. sp^3d^2 ; U.V. = 90° octaedrică); AB_5E (O.H. sp^3d^2 — piramidă pătratică cu atomul A în mijlocul bazei și perechea E într-una din pozițiile polare. În planul bazei U.V. = 90°); AB_4E_2 (O.H. sp^3d^2 — pătratică sau tetragonală, U.V. = 90°); AB_7 (O.H. sp^3d^3 — bipiramidă pentago-

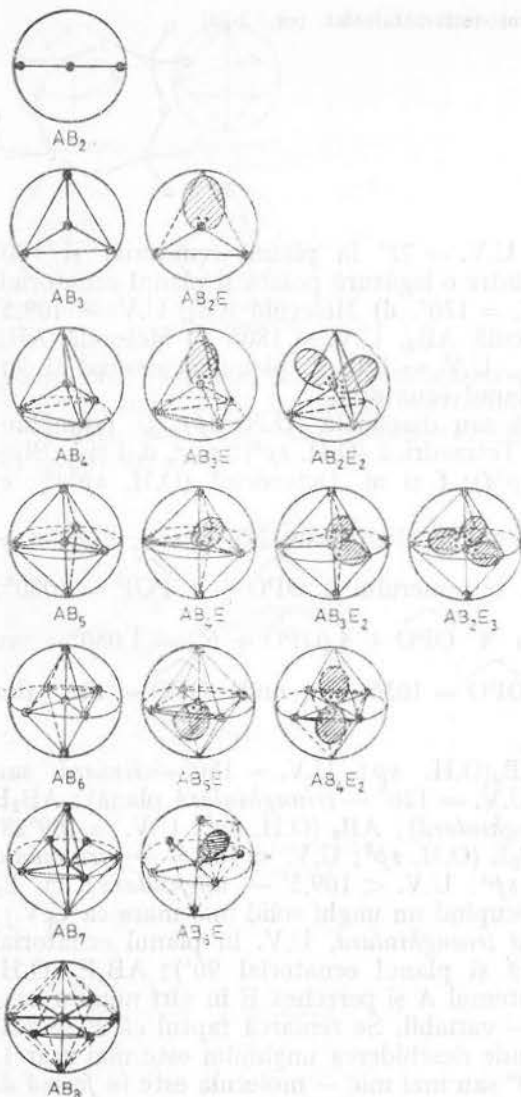


Fig. 153. Configurațiile spațiale ale moleculelor de diferite tipuri, reprezentate prin poliedrele de coordinație înscrise într-o sferă (ex. 2-95)

nală, U.V. în planul ecuatorial 72° și între planul ecuatorial și legătura polară 90° . Tot la acest tip de moleculă există și forma de *octaedru monopiramidal* sau *prismă trigonală monopiramidală*; AB_6E (O.H. sp^3d^3 cu o pereche E plasată în poziția polară, deoarece deschiderea U.V.

este mai mare: 90° față de 72° în planul ecuatorial, E avînd tendința de a ocupa un unghi solid cît mai mare. Configurația rezultată este însă instabilă, avînd un excedent de nuclee și electroni la un pol al moleculei și de aceea configurația se modifică luînd forma de *octaedru deformat*.

2-96. a) Liniară sau digonală. b) Triunghiulară plană. c) Unghiulară sau triunghiulară plană. d) Tetraedrică. e) Piramidală sau tetraedrică. f) Unghiulară sau tetraedrică. g) Bipiramidă triunghiulară. h) Bisfenoid sau bipiramidă triunghiulară. i) În formă de T sau bipiramidă triunghiulară. j) Unghiulară sau bipiramidă triunghiulară. k) Octaedrică. l) Piramidă pătratică sau octaedrică. m) Pătratică plană sau octaedrică. n) Octaedru deformat. (În toate cazurile s-a indicat mai întîi configurația fără să se țină seama de E).

2-97. a și j) AB_5E (piramidă pătratică cu atomul de halogen în mijlocul bazei); b) AB_4E_2 (pătratică plană); c) AB_4E (bisfenoid); d) AB_3E_2 (în formă de T); e, h, u și v) AB_6 (octaedru); f, i, l, m și z) AB_3E (piramidă triunghiulară, cu E în vîrf); g și k) AB_2E_2 (unghiulară); n, o și t) AB_4 (tetraedrică); p și x) AB_3 (triunghiulară plană); r) AB_2E (unghiulară); s) AB_2 (liniară).

2-98. a și b) sp ; c) sp^2 ; d și e) dsp^2 ; f, g, h și i) sp^3 ; j) dsp^3 ; k) d^3sp ; l și m) d^2sp^3 ; n) sp^3d^2 ; o și p) sp^3d^3 ; r) d^5sp . În cele ce urmează se dă un exemplu de modul cum s-a procedat (cazul k). Se scrie configurația ionului $Mn^{4+} = [Ar]3d^3$. Sînt indicații că există un singur electron necuplat, deci structura stratului de valență este: $\uparrow \uparrow \uparrow _ _ _$. Sînt liberi trei O.A. $2d$, care împreună cu O.A. $4s$ și un O.A. $4p$ formează cinci O.H. d^3sp , care se dirijează în jurul nucleului, după vîrfurile unei bipiramide triunghiulare. Pe direcția celor cinci O.H. se formează legăturile coordinative cu cei cinci anioni cianură, $C \equiv N^-$.

2-99. În exemplele a, b, c și d, atomul central are orbitalii hibridizați sp (moleculele sînt coliniare), deși în a și b există cîte două legături π care dau o legătură triplă $-C \equiv N$ și respectiv $-C \equiv C-$. În c există două duble legături și în d, numai legătură σ . Deci alături de legăturile σ realizate prin O.H. sînt și legături π realizate prin O.A. nehibridizați, care determină valori diferite ale multiplicității legăturilor. În toate cazurile însă, indiferent de multiplicitatea legăturii, molecula este liniară, determinată de hibridizarea sp a orbitalilor atomului central, între care există U.V. de 180° . În concluzie: legăturile π nu influențează configurația spațială a moleculelor. Ele influențează distanța internucleară (scurtează covalența) și energia ei. De asemenea, datorită densității electronice mai mari, legătura multiplă determină repulsii mai puternice între perechile de electroni ale legăturii și U.V. este mai mare.

De exemplu în halogenurile de carbonil. În fosgen ($COCl_2$), U.V. $\widehat{C-Cl-C}$

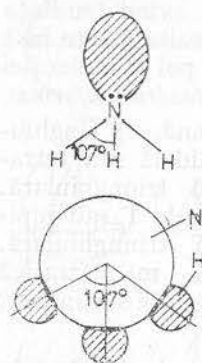


Fig. 134 Molecula de amoniac (ex. 2-100)

este de $111,3^\circ$, pe cînd U.V. $\text{Cl}-\text{C}=\text{O}$ este de $124,3^\circ$, adică cu 13° mai mare. Cînd substituenții sînt identici la atomul central, acest efect nu apare și U.V. nu sînt deformat. La fel se analizează și celelalte exemple. În **f**, **g**, **h**, **i** și **j**, atomii centrali sînt hibridizați sp^2 . Configurația moleculelor este în toate cazurile triunghiulară plană, deși în **f** există o legătură π localizată, în **g** o legătură π delocalizată, tetracentrică, în **h** trei legături π hexacentrice, în **i** o legătură π dativă tetracentrică și în **j** o legătură π coordinativă tetracentrică. Exemplele **k** și **l** ilustrează, de asemenea, regula; în ambele specii moleculare legăturile se realizează cu O.H. sp^3 ai Si. În **j**, sînt numai legături σ , în **k** există legături π pd dative, pentacentrice. În ambele cazuri însă moleculele sînt tetraedrice.

2-100. În NH_3 există o singură pereche de electroni neparticipanți (AB_3E), pe cînd în apă există două perechi (AB_2E_2), care au un efect repulsiv mai puternic asupra legăturilor decît o singură pereche, deoarece se nasc forțe repulsive și între electronii celor două perechi, și între aceștia și perechile care realizează legătura (fig. 108 și 134).

2-101. a) Corespunde figurii 32a, deoarece în planul ecuatorial unghiul este mai mare (120°) și E se poate înscrie într-un unghi solid mai mare. **b)** Vezi fig. 135, configurație de bisfenoid (vezi și exercițiul 2-95).

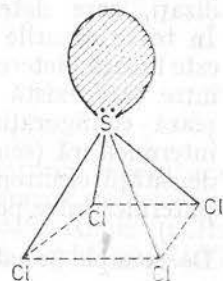
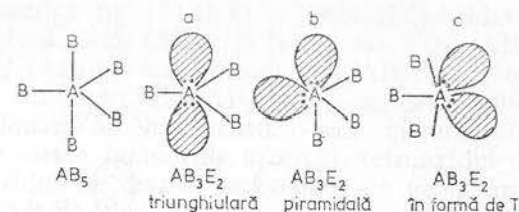


Fig. 135 Molecula SCl_4 (bisfenoid) (ex. 2-101 b)

Fig. 136 Configurații AB_3E_2 . Configurația reală este în formă de T (**c**) (ex. 2-102 b)



2-102. a) În poziții ecuatoriale (vezi exercițiul 2-101 și 2-95). **b)** Da, rezultă configurații deosebite în funcție de poziția perechilor de electroni neparticipanți (fig. 136 a, b și c), cea reală fiind fig. 136 c, în formă de T.

2-103. Poate face parte din următoarele configurații: 1) unghiulară cu O.A. p nehibridizați (ex. SeH_2); 2) piramidă triunghiulară cu O.A. nehibridizați (ex. AsH_3); 3) octaedrică; 4) piramidală (AB_5E); 5) pătratică-plană (AB_4E_2); 6) în formă de T (vezi și exercițiul 2-95).

2-104. Au configurație liniară: **a**, **d**, **f**, **g**, **j**, **l** (O.H. sp); **c** și **e** (AB_2E_3).

2-105. a) AB_3E ; **b)** AB_4 ; **c)** AB_3 ; **d)** AB_2E_2 ; **e)** AB_2E ; **f)** AB_4 ; **g)** AB_2 . Legătura multiplă (π , δ , φ) mărește U.V. datorită densității electronice mai mari decît în legătura simplă, care determină repulsii puternice între perechile de electroni ale legăturilor (vezi și exercițiul 2-99).

2-106. Se indică tipurile de molecule. Formele lor sînt descrise în răspunsul de la exercițiul 2-95. **a)** AB_3E și AB_2E_2 ; **b)** AB_3 și AB_4 ; **c)** AB_3E_2 și AB_2E_3 ; **d)** AB_3E și AB_6 ; **e)** AB_7 și AB_5E .

2-107. Se indică tipul de moleculă. Configurațiile geometrice corespunzătoare sînt descrise în exercițiul 2-95 (vezi răspunsul): **a)** $\text{AB}_3 \rightarrow \text{AB}_4$; **b)** $\text{AB}_1 \rightarrow \text{AB}_6$; **c)** $\text{AB}_2\text{E} \rightarrow \text{AB}_3$; **d)** $\text{AB}_3 \rightarrow \text{AB}_4$; **e)** $\text{AB}_2 \rightarrow \text{AB}_3$; **f)** $\text{AB}_4\text{E} \rightarrow \text{AB}_6$; **g)** $\text{AB}_3\text{E} \rightarrow \text{AB}_5$.

2-108. a) Forma speciilor moleculare rămîne aceeași în toate cazurile. Se schimbă multiplicitatea legăturilor și într-o mică măsură U.V. (fig. 137 a). Configurația electronică a speciilor moleculare este următoarea: pentru H_2CO_3 , $5(\text{O.M.L.B.}\sigma)^{10}$ $6(\text{O.M.N.M.})^{12}$ $1(\text{O.M.L.B.}\pi)^2$ $1(\text{O.M.A.B.}\pi^*)^0$ $5(\text{O.M.A.B.}\sigma^*)^0$, sau $5\sigma_b^{10}6\pi_{tr}^{12}\pi_b^{2*}5\sigma_b^{*0}$; pentru HCO_3^- , $4(\text{O.M.L.B.}\sigma)^8$ $1(\text{O.M.N.Tr.})^2$ $6(\text{O.M.N.M.})^{12}$ $1(\text{O.M.L.Tr.}\pi)^2$ $1(\text{O.M.A.Tr.}\pi^*)^0$ $4(\text{O.M.A.B.}\sigma^*)^0$, sau $4\sigma_b^{8*}\pi_{tr}^{12}\pi_{tr}^{2*}4\sigma_b^{*0}$; pentru CO_3^{2-} , $3(\text{O.M.L.B.}\sigma)^6$ $2(\text{O.M.N.Tetr.})^4$ $4(\text{O.M.N.M.})^8$ $1(\text{O.M.L.Tetr.}\pi)^2$ $1(\text{O.M.A.Tetr.}\pi^*)^0$ $3(\text{O.M.A.B.}\sigma^*)^0$, sau $3\sigma_b^{6*}2\pi_{tr}^{4*}4\pi_{tr}^{8*}\pi_{tr}^{2*}3\sigma_b^{*0}$. Se remarcă faptul că în H_2CO_3 legătura π este localizată în π_b , în anionul bicarbonat (HCO_3^-), ea este extinsă la trei nuclee în π_{tr} , iar în anionul CO_3^{2-} este extinsă la patru nuclee în π_{tr} . **b)** La ionizarea acidului sulfuros situația este asemănătoare cu cea de la punctul a, dar nu identică. Astfel, configurația H_2SO_3 este piramidală (fig. 137 b). Configura-

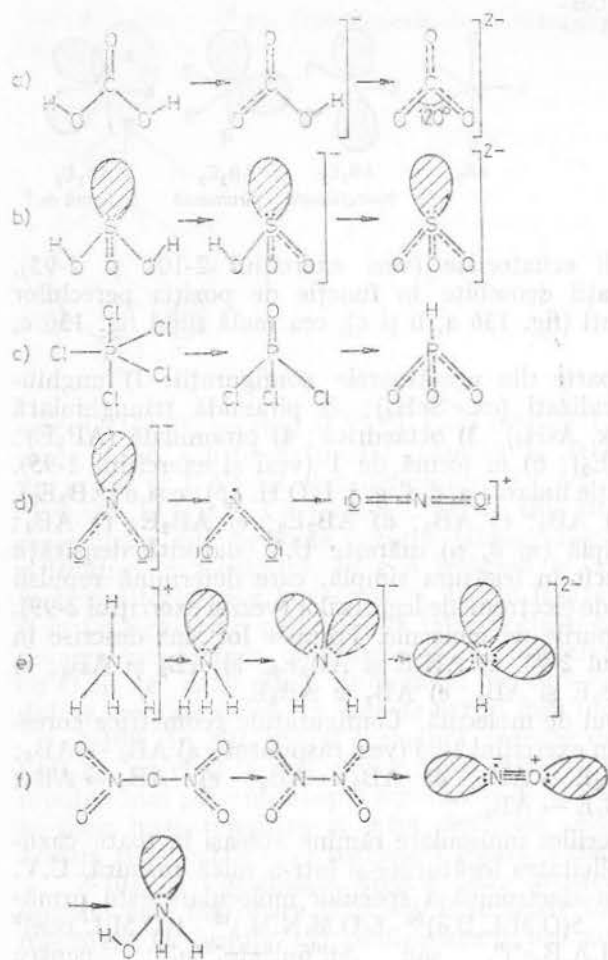


Fig. 137 Modificările stereice care însoțesc procesele chimice

HPO_3 ($\text{AB}_3\text{B}' \approx \text{AB}_4$) tot tetraedrică (fig. 137 c). d) În procesul de oxidare: NO_2^- (AB_2E) triunghiulară plană, NO_2 ($\text{AB}_2\text{E}/2$) la fel, iar NO_2^+ (AB_2) liniară (fig. 137 d). e) NH_4^+ (AB_4) — tetraedric; NH_3 (AB_3E) — piramidă triunghiulară; anionul amidură NH_2^- (AB_2E_2) — unghiular, anionul imidură NH^{2-} (AB) — liniar, anionul azotură sau nitrură N^{3-} (fig. 137 e). f) Pentaoxid de diazot (anhidrida azotică), tetraoxidul de diazot sau hipoazotida, trioxidul de diazot, monoxidul de azot, azot și hidroxilamina ($\text{AB}_2\text{B}'\text{E} \approx \text{AB}_3\text{E}$) (fig. 137 f).

2-109. N.C. maxim față de fluor este *patru* pentru elementele perioadei a doua, *șase* pentru elementele perioadei a treia și a patra, *șapte* pentru elementele perioadei a cincea și *opt* pentru elementele perioadelor următoare. Creșterea N.C. se datorește creșterii r_a , ceea ce permite coordonarea unui număr mai mare de atomi de fluor. Față de oxigen, N.C. maxim este *trei* la elementele perioadei a doua (exceptînd B, la care este patru), *patru* la elementele perioadei a treia și a patra, *șase* pentru elementele perioadelor următoare; N.C. maxim față de O crește în perioade, tot din cauza creșterii r_a a elementelor.

2-110. d) NF_5 nu există căci N nu are decît patru O.A. în stratul de valență. f) ClF_7 nu poate exista din cauza dimensiunii prea mici a atomului de Cl, care nu permite formarea a șapte covalențe, O.A. nu se pot suprapune în suficientă măsură pentru a realiza legătura. k) CF_5 nu poate exista la fel ca și NF_5 (vezi punctul d). m) $\text{I}(\text{OH})_7$ — la fel ca la punctul f.

2-111. Nu. Cauzele sînt de ordin steric (vezi răspunsul la exercițiul 2-110, punctul f).

2-112. Nu, la NO_3^- configurația este AB_3 triunghiulară (plană) cu o legătură $\pi p p$ tetracentrică extinsă, pe cînd la PO_3^- este AB_3E (piramidală) cu legături $\pi p d$ extinse, tetracentrice. Cauza este raza atomică prea mare a atomului de P, care nu permite formarea legăturilor π cu O.A. p ($\pi p p$), ci numai a legăturilor π cu O.A. d ($\pi p d$ sau $\pi d d$), ceea ce determină deosebiri ale configurațiilor (fig. 138).

2-113. a) C nu are decît patru O.A. în stratul de valență și nu poate primi mai mult decît patru electroni. b) B și N au cîte patru O.A. în stratul de valență ocupați cu cîte trei electroni necuplați. Al patrulea O.A. la B este liber și deci B poate forma legături coordinative prin acceptare de electroni (acceptor); la N, al patrulea O.A. este ocupat cu o pereche de electroni neparticipanți și el poate forma legături coordinative numai ca donor. Fluorul, neavînd orbitali liberi în stratul de valență, dar avînd perechi de electroni neparticipanți, poate funcționa ca donor (deci se poate forma $[\text{F}_3\text{B} \leftarrow \text{F}]^-$, dar nu poate funcționa ca acceptor, deci NF_4^- nu poate exista. c) Cauzele sînt diferite. Pentru N s-a explicat la punctul b. Carbonul, după ce formează cele patru legături cu cei patru atomi de halogen pe care-i coordonează, nu mai are orbitali liberi și nici

țiile electronice sînt: pentru H_2SO_3 , $5(\text{O.M.L.B.}\sigma)^{10}$ $7(\text{O.M.N.M.})^{14}$ $1(\text{O.M.L.B.}\pi)^2$ $4(\text{O.M.N.M.})^0$ $1(\text{O.M.A.B.}\pi^*)^0$ $5(\text{O.M.A.B.}\sigma^*)^0$, sau $5\sigma_b^{10} 7\pi_{ne}^{14} 4\pi_{ne}^{10} \pi_b^{*0} 5\sigma_b^{*0}$; pentru HSO_3^- , $4(\text{O.M.L.B.}\sigma)^8$ $1(\text{O.M.N.Tr.})^2$ $7(\text{O.M.N.M.})^{14}$ $1(\text{O.M.L.Tr.}\pi)^2$ $4(\text{O.M.N.M.})^0$ $1(\text{O.M.A.Tr.}\pi^*)^0$ $4(\text{O.M.A.Tr.}\sigma^*)^0$, sau $4\sigma_b^8 \pi_{ne}^{14} 7\pi_{ne}^{10} 1\pi_{tr}^{*0} 4\pi_{ne}^{*0} 4\sigma_b^{*0}$; pentru SO_3^{2-} , $3(\text{O.M.L.B.}\sigma)^6$ $2(\text{O.M.N.Tetr.})^4$ $6(\text{O.M.N.M.})^{12}$ $1(\text{O.M.L.Tetr.}\pi)^2$ $5(\text{O.M.N.M.})^0$ $1(\text{O.M.A.Tetr.}\pi^*)^0$ $3(\text{O.M.A.B.}\sigma^*)^0$, sau $3\sigma_b^6 2\pi_{tr}^{*0} 6\pi_{ne}^{14} 5\pi_{ne}^{*0} 3\sigma_b^{*0}$. c) Se produc modificări ale configurației: PCl_5 (AB_5) bipiramidă triunghiulară; POCl_3 ($\text{ABB}_2' \approx \text{AB}_4$) tetraedrică și

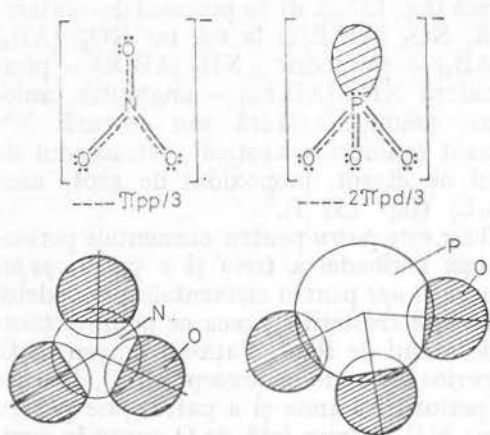


Fig. 138 Configuratiile NO_3^- și PO_3^- (ex. 2-112)

perechi de electroni neparticipanți în stratul de valență, deci în această stare nu poate forma legături coordinative nici ca donor și nici ca acceptor.

2-114. Cauza acestei deosebiri rezidă din diferența dintre razele atomilor ($r_a = 0,77 \times 10^{-10}$ m pentru C; $1,11 \times 10^{-10}$ m pentru Si). Aceasta determină deosebiri în realizarea legăturilor σ și π . Carbonul, al cărui atom este mic, poate realiza legături π cu O.A. p nehibridizați, legături $\pi p p$ cu halogenii, oxigenul etc. În CO_2 există două legături σ cu O.H. sp și două legături π cu cei doi orbitali p nehibridizați. La Si, datorită razei atomice mari nu se pot forma legături π cu O.A. de tip p , ci numai cu O.A. de tip d (vezi și răspunsul la exercițiul 2-112). De aceea Si nu poate forma un dioxid identic cu CO_2 . La Si se formează legături σ (simple) cu O.H. sp^3 , de aceea cu oxigenul se formează tetraedrii $[\text{SiO}_4]^{4-}$. Aceștia polimerizează prin intermediul atomilor de oxigen, realizând structuri macromoleculare de polimeri anorganici, care cuprind aproape toată masa de substanță. Aceștia au polarizabilitate (α) foarte mare și realizează între ele legături van der Waals puternice. Punctele de topire sînt înalte mai ales datorită faptului că topirea este însoțită și de o oarecare depolimerizare, care necesită consum de energie pentru ruperea legăturilor Si—O, foarte stabile.

2-115. Borul, care are raza atomică mică ($r_a = 0,82 \times 10^{-10}$ m), formează cu atomii de halogen legături $\pi p p$ dative, care stabilizează structura halogenurilor. La aluminiu, care are raza mult mai mare ($r_a = 1,18 \times 10^{-10}$ m), nu se pot forma legături π cu O.A. de tip p , ci numai legături σ (aceasta este o caracteristică comună elementelor perioadei a treia — vezi și exercițiul 2-112 și 2-114). Halogenurile de aluminiu dimerizează, cele două molecule unindu-se printr-o punte de halogen (legătură σ delocalizată, tricentrică) (vezi fig. 139).

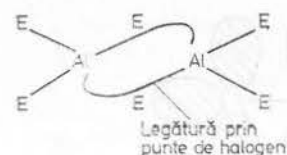


Fig. 139 Structura moleculelor de halogenură de Al ($E = \text{Cl, Br, I}$). Pentru clorură corespunde numai stărilor gazoasă și lichidă (ex. 2-115)

2-116. Raza atomică care este mai mare la I decât Cl (vezi anexa 1).

2-117. În perioada a doua: LiF — ionică, $(\text{BeF}_2)_n$ — polimer. Fluorurile următoare sînt moleculare, monomere: BF_3 , CF_4 , NF_3 , OF_2 , F_2 , ultima putînd fi considerată fluorura de fluor, fig. 140. În perioada a treia sînt ionice: NaF , MgF_2 și AlF_3 . Fluorurile următoare sînt moleculare: SiF_4 , PF_3 , S_2F_2 , SF_2 , SF_4 , SF_6 , S_2F_{10} , ClF , ClF_3 . Se mai formează fluoruri complexe: AlF_4^- , AlF_6^{3-} , SiF_5^- , SiF_6^{2-} , PF_6^- . Numărul fluorurilor perioadei a treia și varietatea structurilor lor este mult mai mare, deoarece aceste elemente au în stratul de valență O.A. de tip $3d$ (neocupați în stare fundamentală) și au rază mai mare decât elementele perioadei a doua, putînd astfel coordina un număr mai mare de atomi de fluor.

2-118. Oxoanionii sau radicalii acizi ai elementelor perioadei a doua, BO_3^{3-} , CO_3^{2-} și NO_3^- , sînt izoelectronici, ei fiind de tip AB_3 . Atomii centrali au O.H. sp^2 și formează trei legături σ și o legătură π tetracentrică, delocalizată, realizată cu orbitalii p nehibridizați ($\pi p p$). Oxoanionii perioadei a treia, PO_3^{3-} , SO_3^{2-} și ClO_3^- , sînt și ei izoelectronici, avînd toți configurația AB_3E , iar atomul central are orbitalii hibridizați sp^3 , cu o pereche de electroni neparticipanți. Această deosebire se datorește razei atomice relativ mari la elementele perioadei a treia, care împiedică formarea unor legături π stabile cu orbitalii p ($\pi p p$). Vezi și răspunsul la exercițiile 2-112 și 2-114.

2-119. Din cauza razei atomice mari, elementele perioadei a cincea nu formează legături π stabile nici chiar cu O.A. de tip d , cum este cazul elementelor perioadelor a treia (vezi exercițiile 1-112 și 1-145) și a patra. Ele formează fie combinații ionice, fie molecule, în care se leagă de parteneri prin legături σ (simple). Avînd raza atomică mare, aceștia pot coordina un număr mai mare de atomi de oxigen sau radicali OH, realizînd prin legături σ configurații cu N.C. mare: cinci și șase. De exemplu, oxoanionii perioadei a cincea, în care numărul de oxidare al elementelor este maxim, au configurații octaedrice: $\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$, $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$, $\text{Te}(\text{OH})_6$, $\text{IO}(\text{OH})_5$, toate cu N.C. = 6 față de oxigen.

2-120. Iodul ar trebui să coordoneze șapte radicali OH, pentru a forma acidul ortoperiodic. Aceștia ocupă însă un volum prea mare, față de raza atomului de I, care este cea mai mică în perioada a cincea (Z_{ef} fiind maxim). Totodată, un asemenea acid ar avea configurație AB_7 , de bipiramidă pentagonală, cu U.V. în planul ecuatorial de 72° . Acest

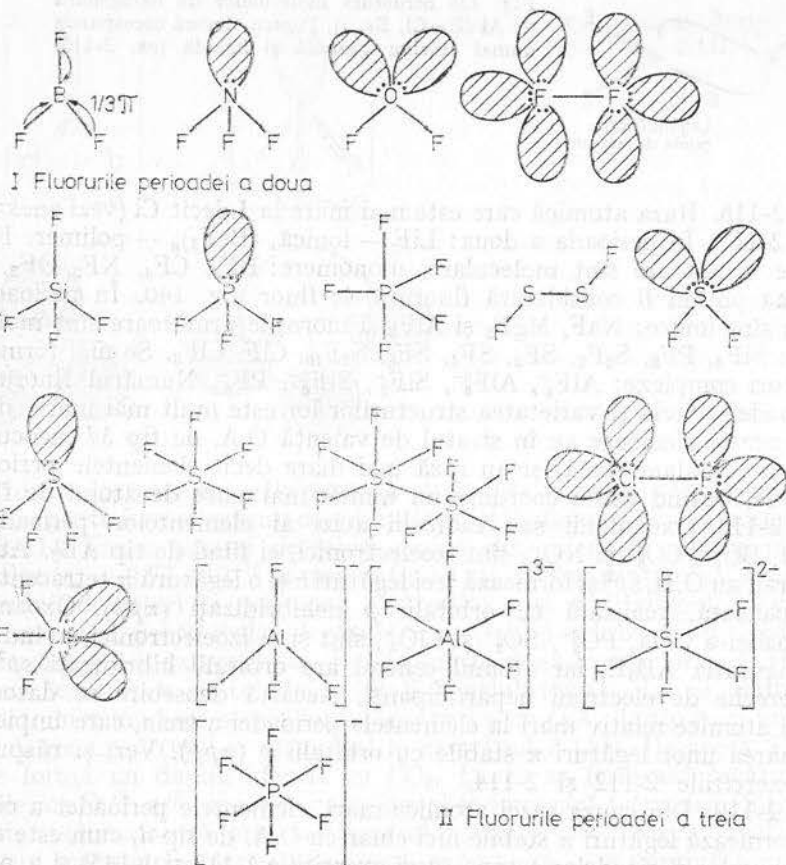


Fig. 140 Configurațiile fluorurilor perioadei a doua (I) și a treia (II) (ex. 2-117)

unghi nu asigură o distanță suficient de mare între cei cinci radicali OH, ceea ce ar da naștere la forțe repulsive puternice atât între perechi de electroni ale legăturilor, cât și între protonii parțial dezecrați (vezi și paragraful C). De aceea se formează un acid mezoperiodic, care are un radical OH mai puțin: $\text{I}(\text{OH})_7 \xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}} \text{IO}(\text{OH})_5$.

2-121. Raza atomilor de S ($1,02 \times 10^{-10}$ m) și Se ($1,16 \times 10^{-10}$ m) este prea mică pentru a coordina atomii de iod care au raza mult mai mare ($1,33 \times 10^{-10}$ m).

2-122. În polimerii anorganici macromoleculari ai P și S (ca și ai Se) există numai legături σ și eventual legături π cu O.A. de tip d ($\pi p d$

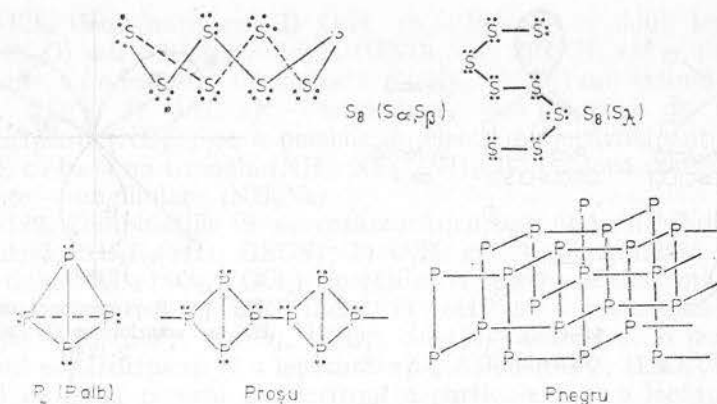


Fig. 141 Structurile formelor alotropice ale S și P (ex. 2-122)

sau $\pi d d$) (fig. 141). În moleculele mici de N_2 , O_2 și O_3 există legături π prin O.A. de tip p ($\pi p p$), ceea ce nu se poate realiza la atomii perioadelor trei și patru, care au raza prea mare (vezi și exercițiile 1-112, 1-114 și următoarele) și care nu pot forma deci molecule mici, di- sau triatomice.

2-123. Dintre moleculele a, c, e, i, j, k, v, x, y, care sînt de tipul AB_3E și au configurație piramidală cu E în vîrf, sînt izoelectronice următoarele: (c, e și j); (a și k); (v, x și y). Dintre moleculele b, d, f, g, h, care sînt de tipul AB_3 cu configurația triunghiulară, plană, sînt izoelectronice următoarele: (b, d și f) și (g și h). Dintre moleculele l, m, n, o, p, r, s și w, care sînt de tipul AB_4 — tetraedrice, sînt izoelectronice: (l, n, p și r) și (s și w). Moleculele z, z', z'', care sînt de tipul AB_6 — octaedrice, sînt toate izoelectronice. Mai sînt izoelectronice, fiind toate tetraedrice, de tipul AB_4 , AB_3E , AB_2E_2 și ABE_3 , moleculele de hidrură ale elementelor perioadei a doua: a, o, t și u.

2-124. Vezi fig. 142. Unghiul dintre legăturile B—F și axa O_y este de 30° . Deci coordonata $O_y = 1,30 \times 10^{-10} \times \cos 30^\circ = 1,12 \times 10^{-10}$ m; unghiul dintre B—F și axa O_z este de 60° , deci coordonata $O_z = 1,3 \times 10^{-10} \cos 60^\circ = 0,65 \times 10^{-10}$ m. Coordonata $O_x = \text{B—F} = 1,3 \times 10^{-10}$ m. Distanța dintre doi atomi de F se poate calcula din triunghiul FBF, în care $\text{U.V.} = 120^\circ$ și unghiurile dintre bază și laturi de cite 30° . Distanța $\text{F—F} = 2\text{BF} \cos 30^\circ = 2 \times 1,3 \times 10^{-10} \times 0,87 = 2,25 \times 10^{-10}$ m. Distanța F—F este egală cu aproximativ trei raze covalente ale fluorului.

2-125. a, d, e, i Configurații AB_2E_2 .

2-126. Vezi fig. 143. a) Halogenurile de carbon sînt de tipul AB_4 — triunghiulare plane; halogenurile de tionil sînt de tipul ABB_2E

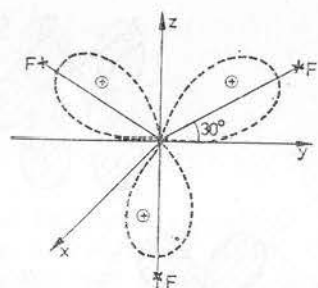
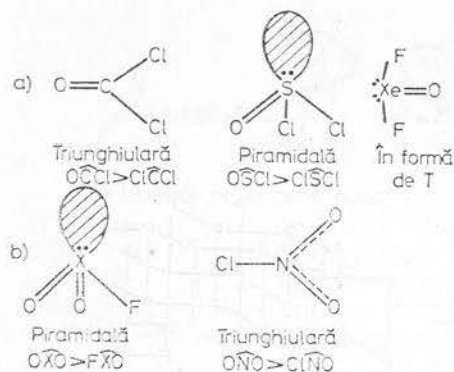


Fig. 142 Reprezentarea moleculei BF_3 în coordonate $OxOyOz$ (ex. 2-124)

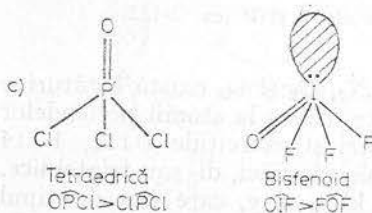


Fig. 143 Configurațiile unor oxihalo-genuri (ex. 2-126)

sau AB_3E — piramidale (cu baza un triunghi). Fluorura de xenil este de tipul ABB_2E_2 sau AB_3E_2 în formă de T. În concluzie, formulelor moleculare analoge nu le corespund aceleași configurații geometrice, acestea din urmă depinzând de starea de hibridizare a orbitalilor atomului central și de numărul perechilor de electroni neparticipanți. b) Moleculele $\text{XO}_2\text{X}'$ sînt de tipul $\text{AB}_2\text{B}'\text{E}$ sau AB_3E , piramidale, cu baza un triunghi. Halogenurile de nitril sînt de tipul $\text{AB}_2\text{B}'$ sau AB_3 — triunghiulare, plane. Concluzia de la punctul a este valabilă și în acest caz. c) Halogenurile de fosfor sînt de tipul ABB_3 sau AB_4 — tetraedrice, iar halogenurile de iod sînt de tipul ABB_3E sau AB_4E — bisfenoidice. Concluzia de la punctul a se poate deci generaliza. În toate cazurile, U.V. format între legături multiple este mai mare decît U.V. dintre legăturile simple, deoarece perechile de electroni se resping cu atît mai puternic, cu cît ele sînt mai numeroase.

2-127. Carbonul realizează următoarele tipuri de combinații anorganice. Combinații cu: 1) O.H. sp , liniare, cu două legături π duble (CO_2) sau o legătură triplă (HCN); 2) O.H. sp^2 cu o legătură π localizată (H_2CO_3 , Cl_2CO), cu legături π delocalizate sau extinse (H_2CO_3^- , CO_3^{2-} , C-grafit) și legături π conjugate (C_{10}H_8 -naftalina, substanță organică); 3) O.H. sp^3 (C-diamant, CCl_4 , CH_4); 4) cu O.A. nehibridizați (CO).

2-128. Combinații cu: 1) O.H. sp — liniare, cu două legături π duble (N_2O) sau o legătură triplă (HNC , N_2); 2) O.H. sp^2 — triunghiulare plane, cu o legătură π localizată (NOCl_2 , HNO_2) sau extinsă (NO_2Cl , HNO_3 , NO_3^-); 3) O.H. sp^3 — tetraedrice, fără perechi de electroni neparticipanți (NH_4^+); cu o pereche de electroni neparticipanți — piramidale, cu baza un triunghi (NH_3 , NF_3 , NH_2Cl); cu două perechi neparticipante — unghiulare (NH_2Na).

2-129. Combinațiile S se realizează cu: a) O.A. nehibridizați — unghiulară, AB_2E_2 (SH_2 , HSCN); b) O.H. sp^2 — triunghiulară cu legături π duble, AB_3 (SO_2 , SOCl_2), aceeași cu o pereche de electroni neparticipanți și o legătură π , AB_2E (SO_2); c) O.H. sp^3 — tetraedrică cu legături π pd , AB_4 (SO_4^{2-} , H_2SO_4 , HSO_4^- , SO_2Cl_2); aceeași cu o pereche de electroni neparticipanți și o legătură π pd , AB_3E (SO_3^{2-} , HSO_3^- , H_2SO_3); aceeași cu două perechi de electroni neparticipanți și o legătură π pd , AB_2E_2 (H_2S_n în care $n = 2 \dots 6$, $\text{H}_2\text{S}_n\text{O}_6$ în care $n = 3 \dots 6$, S_2Cl_2 , SCL_2); e) O.H. sp^3d cu o pereche de electroni neparticipanți — bisfenoid, AB_4E (SF_4 , SCL_4); f) O.H. sp^3d^2 — octaedrică AB_6 (SF_6 , S_2F_{10}).

2-130. Combinațiile iodului se realizează cu: a) O.H. sp — liniare, AB_2 (I_3^- , ICl_2^-); b) O.H. sp^3 — tetraedrice, AB_4 (IO_4^-); aceeași cu o pereche de electroni neparticipanți — piramidă triunghiulară, AB_3E (HIO_3 , IO_3^-); aceeași cu două perechi de electroni neparticipanți — unghiulară, AB_2E_2 (ICl_2^-); c) sp^3d cu o pereche de electroni neparticipanți — bisfenoid, AB_4E (IOF_3 , IO_2F_2); aceeași cu două perechi de electroni neparticipanți, în formă de T, AB_3E_2 (ICl_3); d) O.H. sp^3d^2 — octaedrică, AB_6 (IOF_5 , $\text{IO}(\text{OH})_5$); aceeași cu o pereche de electroni neparticipanți — piramidă pătratică AB_5E (IF_5); aceeași cu două perechi de electroni neparticipanți, pătratică sau tetragonală plană, AB_4E_2 (ICl_4^-); e) O.H. sp^3d^3 — bipiramidă pentagonală, AB_7 (IF_7); aceeași cu o pereche de electroni neparticipanți, octaedru deformat sau octaedru monopiramidat, AB_6E (IF_6^-).

2-131. a) $(\text{TeF}_4)_n$; b) $(\text{SeO}_2)_n$; c) $(\text{BeCl}_2)_n$; d) $(\text{SbF}_5)_n$; e) $(\text{HF})_n$; f) $(\text{SO}_3)_3$; g) B_2H_6 .

2-132. Vezi fig. 144 (a și d); fig. 129 (b) și fig. 33 e (c).

2-133. I) a) Legătură π localizată ($\text{C}=\text{C}$); b) legătură π delocalizată, care fixează legătura $\text{N}=\text{N}$; e) legături de hidrogen (—) care

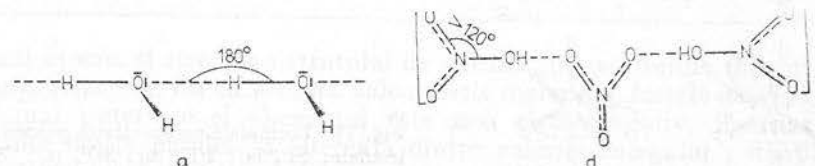


Fig. 144 Polimeri anorganici realizați prin legături de hidrogen (ex. 2-132)

fixează legătura N—N; f) legătură π localizată, N=N; j) legătură π π delocalizată. II) Vezi fig. 145 și fig. 141 (S_8).

2-134. Perechile tautomere (izomere), aflate în echilibru în soluție sînt: a cu f; b cu i; c cu l; d cu m; e cu j; g cu n; h cu k. De exemplu $\dot{P}(OH)_3 \rightleftharpoons HPO(OH)_2$.

2-135. Vezi fig. 146 a și b; a) Este hidrazina H_2N-NH_2 b) Este cationul hidraziniu $[H_2N-NH_3]^{2+}$ c) $E=N$, $E'=H$ d) Vezi răspunsul la exercițiul 2-133, punctul e e) Vezi răspunsul la sfîrșitul paragrafului H.

2-136. Este clorura de beriliu monomeră în stare gazoasă, $BeCl_2$, și polimeră în stare solidă, $(BeCl_2)_n$. Polymerizarea se face prin punți de clor (legătură σ delocalizată la trei nuclee, legătură tricentrică). Vezi fig. 147 a și b.

2-137. Vezi fig. 148 a, b, c, d și e.

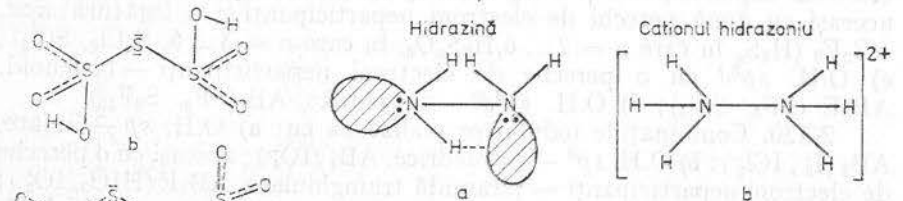


Fig. 146 Configuratiile hidrazinei (a) și cationului hidraziniu (b) (ex. 2-135)

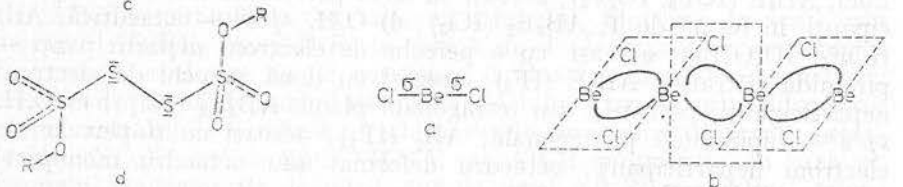


Fig. 147 Configuratiile $BeCl_2$ în stare gazoasă (a) și în stări condensate (b) (ex. 2-136)

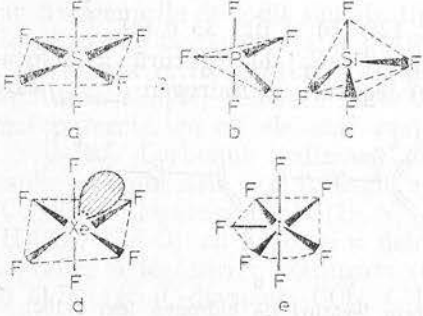


Fig. 148 Formulele perspective pentru moleculele: SF_6 (a); PF_5 (b); SiF_4 (c); XeF_4 (d); IF_7 (e) (ex. 2-137)

H. Covalența deformată — polaritatea legăturilor.

Momentele electrice ale moleculelor

2-138. I) Cu valorile coeficienților de electronegativitate (anexa 5) se stabilește sensul deplasării electronilor (polarizării atomilor) de la elementul cu electronegativitate mai mică spre elementul mai electronegativ: a) $S \rightarrow Br$; b) $Se \rightarrow Cl$; c) $N \leftrightarrow Cl$; d) $C \leftrightarrow S$; e) $N \leftarrow H$; f) $N \rightarrow F$; g) $F \leftarrow O$; h) $O \leftarrow Cl$; i) $F \leftarrow Cl$; j) $F \leftarrow Br$; k) $F \leftarrow I$; l) $H \rightarrow O$; m) $H \rightarrow S$; n) $H \rightarrow C$; o) $C \rightarrow O$; p) $N \rightarrow O$. II) Vezi tabelul 19. Din datele cuprinse în tabelul 19 se vede că, în perioade, valoarea lui z (sarcina miezului atomic) crește și determină o creștere însemnată a energiei de interacțiune dintre miezul atomic și electronii stratului de valență, ceea ce duce la creșterea puternică a electronegativității elementelor. Aceeași concluzie se desprinde din valoarea coeficienților de electronegativitate care cresc de la 0,9 la Na pînă la 3,0 la Cl (vezi anexa 5). În grupa halogenilor, energia interacțiunii scade, pe măsură ce distanța față de nucleu (n_{ef}) crește. Valoarea negativă pentru E_p (notată cu U în coloana a cincea a tabelului 19) indică faptul că, între

Tabelul 19

Variația electronegativității elementelor în grupa a șaptea principală și în perioada a treia (exercițiul 2-138)

Nr. crt.	Simbol	Z	Sarcina miezului atomic z	n_{ef}	$U = E_p = -13,6 z^2/n_{ef}^2$	$\bar{X}_E$ după Pauling
1	F	9	7	2	-166,6	4
2	Cl	17	7	3	-74,0	3
3	Br	35	7	3,7	-48,7	2,8
4	I	53	7	4	-41,65	2,5
5	Na	11	1	3	-1,51	0,9
6	Mg	12	2	3	-6,04	1,2
7	Al	13	3	3	-13,6	1,5
8	Si	14	4	3	-24,2	1,8
9	P	15	5	3	-37,8	2,1
10	S	16	6	3	-54,4	2,5

miezul atomic și electronii stratului de valență, interacțiunile sînt întotdeauna atractive. Cu cît această valoare este mai mare, forțele de atracție sînt mai puternice și elementul este mai electronegativ. Polarizația atomilor crește paralel cu diferența dintre valorile energiilor potențiale de interacțiune, adică paralel cu creșterea diferenței dintre electronegativități. Valoarea maximă în cazul dat este, pentru perechea Na—F,

$E_p(\text{F}) - E_p(\text{Na}) = 166,6 - 1,51 = 165,1$. Se vede că energia de interacțiune dintre miezul atomic al fluorului și electronul transferat de la natriu este maximă. Nu există nici o pereche de elemente la care această diferență să fie zero. Cea mai mică este diferența dintre $E(\text{I})$ și $E_p(\text{P}) = -41,65 + 37,8 = -3,85$. Aceste concluzii sînt identice cu cele obținute prin metoda lui Pauling. Astfel $\bar{X}_{\text{F}} - \bar{X}_{\text{Na}} = 4 - 0,9 = 3,1$ este valoarea maximă pentru cazurile discutate și $\bar{X}_{\text{I}} - \bar{X}_{\text{P}} = 2,5 - 2,1 = 0,4$ este valoarea minimă. III) Concluzia este că între doi atomi nu poate exista o legătură cu caracter ionic 100%, aceasta putînd avea valoarea maximă de 93%, corespunzătoare diferenței dintre electronegativitățile F (4,0) și Cs sau Fr (0,7). IV) Pentru legăturile date, procentul de caracter ionic (i) se calculează cu ajutorul diferenței dintre electronegativitățile elementelor și se determină cu graficul din fig. 36 sau valorile din anexa 7: a) $\bar{X}_{\text{Br}} - \bar{X}_{\text{S}} = 2,8 - 2,5 = 0,3$; $i = 2\%$; la fel se procedează și în celelalte cazuri; b) $i = 9\%$; c și d) $i = 0$; e) $i = 19\%$; f) $i = 22\%$; g și h) $i = 6\%$; i) $i = 22\%$; j) $i = 30\%$; k) $i = 55\%$; l) $i = 39\%$; m și n) $i = 4\%$; o) $i = 22\%$; p) $i = 6\%$. Ordinea crescătoare a lui i este: $c = d < a < m = n < g = h = p < b < e < f = i = o < j < l < k$.

2-139. Cu ajutorul relației 1-9 se poate calcula energia de interacțiune dintre electronii miezului atomic al Cl și electronii săi exteriori. În HClO_4 , $E_p = -27,2 \times 14^2/3^2 = -592$ eV; în HClO_3 , $E_p = -27,2 \times 12^2/3^2 = -435$ eV; în HClO_2 , $E_p = -302$ eV; în HClO , $E_p = -193,4$ eV. Se vede cum electronegativitatea Cl scade pe măsură ce z scade. Astfel, se poate aprecia, prin calcul, variația electronegativității cu numărul de oxidare al elementelor. În același sens scade tăria acidului.

2-140. Aplicînd relația 1-9 se calculează energia de interacțiune E_p . Pentru Cl (vezi exercițiul 1-139), pentru Br: $E_p = -27,2 \times 10^2/3,7^2 = -286$ eV, pentru I, $E_p = -27,2 \times 12^3/4^2 = -245$ eV. Electronegativitatea halogenilor în combinația HEO_3 scade cu creșterea lui n_{ef} , respectiv creșterea razei atomului. În același sens scade tăria acidului.

2-141. I) $\bar{X}_{\text{F}} - \bar{X}_{\text{C}} = 4,0 - 2,5 = 1,5$; $i = 43\%$; $\bar{X}_{\text{C}} - \bar{X}_{\text{Al}} = 2,5 - 1,5 = 1$; $i = 22\%$. Cu fluorul. Sensul polarizării atomilor $\text{C} \rightarrow \text{F}$ și $\text{C} \leftarrow \text{Al}$. II) $\bar{X}_{\text{O}} - \bar{X}_{\text{Fe}} = 3,5 - 1,8 = 1,7$; $i = 52\%$; $\bar{X}_{\text{S}} - \bar{X}_{\text{Fe}} = 2,5 - 1,8 = 0,7$; $i = 7\%$. Întotdeauna oxizii metalelor au un caracter ionic mai pronunțat decît sulfurile, deoarece $\bar{X}_{\text{O}} > \bar{X}_{\text{S}}$.

2-142. I a) $\text{S}^{(+0,02)} - \text{Br}^{(-0,02)}$; b) $\text{Se}^{(+0,09)} - \text{Cl}^{(-0,09)}$; c) $\text{N}^{\circ} - \text{Cl}^{\circ}$; d) $\text{C}^{\circ} - \text{S}^{\circ}$; e) $\text{N}^{(-0,19)} - \text{H}^{(+0,19)}$; f) $\text{N}^{(+0,22)} - \text{F}^{(-0,22)}$; g) $\text{F}^{(-0,06)} - \text{O}^{(+0,06)}$; h) $\text{O}^{(-0,06)} - \text{Cl}^{(+0,06)}$; i) $\text{F}^{(-0,22)} - \text{Cl}^{(+0,22)}$; j) $\text{F}^{(-0,30)} - \text{Br}^{(+0,30)}$; k) $\text{F}^{(-0,43)} - \text{I}^{(+0,43)}$; l) $\text{H}^{(+0,39)} - \text{O}^{(-0,39)}$; m) $\text{H}^{(+0,04)} - \text{S}^{(-0,04)}$; n) $\text{H}^{(+0,04)} - \text{C}^{(-0,04)}$; o) $\text{C}^{(+0,22)} - \text{O}^{(-0,22)}$; p) $\text{N}^{(+0,06)} - \text{O}^{(-0,06)}$. Ordinea descrescătoare a sarcinilor parțiale coincide cu șirul stabilit în exercițiul 2-138, punctul IV.

2-143. Se determină pentru fiecare caz multiplicitatea legăturii, sau ordinul de legătură (O.L.) și diferența dintre electronegativități, cu care se stabilește i , folosind datele din anexa 7. Valorile lui i sînt date pentru o legătură simplă, sau σ . În cazul legăturilor cu multiplicitate mai mare decît unitatea, se poate introduce un artificiu de calcul, considerînd că procentul de caracter ionic al unei legături multiple (i') este direct proporțional cu multiplicitatea legăturii (O.L.), constanta de proporționalitate fiind i , adică procentul de caracter ionic al unei covalențe simple: $i' = i'' \times (\text{O.L.})$. Această relație introduce o aproximație suplimentară, prin faptul că legăturile π , δ și φ nu sînt echivalente cu legătura σ și nu deplasează în aceeași măsură electronii către nucleul elementului mai electronegativ. Dar, deoarece întreg calculul este aproximativ, se poate admite și această aproximație. a) $\text{Cl} - \text{N} = \text{O}$; $\bar{X}_{\text{Cl}} - \bar{X}_{\text{N}} = 0$ și $\bar{X}_{\text{O}} - \bar{X}_{\text{N}} = 0,5$; $i = 6\%$; $\delta = \pm 0,06$ pentru o legătură σ . Dar O.L. = 2 și $\delta(\text{NO}) = \pm 0,06 \times 2 = \pm 0,12$. Sarcina parțială pentru N, $\delta = +0,12$ și pentru O, $\delta = -0,12$. Se scrie: $\text{Cl}^{\circ} - \text{N}^{(+0,12)} \text{O}^{(-0,12)}$. La fel se procedează și pentru celelalte cazuri. Sarcinile parțiale pentru N,

calculate în acest mod sînt: b) $\text{Cl}^{\circ} - \text{N}^{(+0,18)} \begin{matrix} \nearrow \text{O}^{(-0,09)} \\ \searrow \text{O}^{(-0,09)} \end{matrix}$; c) $\text{N}^{(-0,57)} - [\text{H}^{(+0,19)}]_3$; d) $\text{N}^{(+0,66)} - [\text{F}^{(-0,22)}]_3$; e) $\text{F}^{(-0,22)} - \text{N}^{(-0,16)} - [\text{H}^{(+0,19)}]_2$; f) $\text{H}^{(+0,04)} - \text{C}^{(+0,14)} \equiv \text{N}^{(-0,18)}$; g) $\text{H}^{(+0,19)} - \text{N}^{(-0,31)} = \text{C}^{(+0,12)}$; h) $\left[\text{N}^{(+0,18)} \begin{matrix} \nearrow \text{O}^{(-0,59)} \\ \searrow \text{O}^{(-0,59)} \end{matrix} \right]^-$.

2-144. 1) NH_3 (vezi exercițiul 2-143 c). 2) PH_3 , $\bar{X}_{\text{H}} - \bar{X}_{\text{P}} = 2,1 - 2,1 = 0$, $i = 0$; $\delta = 0$. 3) AsH_3 ; $\delta(\text{As}-\text{H}) = \pm 0,005$; $\delta(\text{As}) = +0,015$; $\delta(\text{H}) = -0,005$. 4) SbH_3 ; $\delta(\text{Sb}-\text{H}) = \pm 0,01$; $\delta(\text{Sb}) = +0,03$; $\delta(\text{H}) = -0,01$. 5) BiH_3 , la fel ca la SbH_3 . Diferența dintre electronegativitățile elementelor și a hidrogenului scade brusc de la NH_3 la PH_3 . La acesta din urmă este zero, apoi polaritățile se inversează, hidrogenul dobîndind o foarte mică polarizare negativă (spre deosebire de NH_3 în care $\delta(\text{H}) = +0,19$).

2-145. În apă sarcinile parțiale ale atomilor sînt următoarele: $\text{H}^{(+0,39)} - \text{O}^{(-0,78)} - \text{H}^{(+0,39)}$. Valoarea lui $\delta(\text{OH})$ se ia din exercițiul 2-142, e. Sarcina pozitivă excedentară se repartizează la cei trei atomi de H, egal, cîte $+0,33$ sarcini pentru fiecare. Astfel: $\left[\text{H}^{(+0,72)} - \text{O}^{(-0,78)} \begin{matrix} \nearrow \text{H}^{(+0,72)} \\ \searrow \text{H}^{(+0,72)} \end{matrix} \right]$.

2-146. Pentru NH_4^+ , situația este asemănătoare ca pentru H_3O^+ (exercițiul 1-145). Din exercițiul 2-142 e, se știe că $\delta(\text{N}-\text{H}) = \pm 0,19$. Se adaugă $+0,25$ sarcini parțiale pozitive, excedentare la fiecare atom de H. Se obține: $\left[\begin{matrix} \text{H}^{(+0,44)} \\ \text{H}^{(+0,44)} \end{matrix} \right] \text{N}^{(-0,76)} \begin{matrix} \nearrow \text{H}^{(+0,44)} \\ \searrow \text{H}^{(+0,44)} \end{matrix}$. În anionul amidură

$H^{(+0.19)}-N^{(-1.38)}-H^{(+0.19)}$, sarcina negativă a anionului îi revine atomului de azot.

2-147. a) Din anexa 5 se vede că diferența maximă dintre electronegativitățile elementelor este $X_F - X_{Br} = X_F - X_{Cs} = 4 - 0,7 = 3,3$, căreia îi corespunde $i = 93\%$ (anexa 7) și $F^{(-0.93)}-Cs^{(+0.93)}$. O legătură nu poate avea niciodată caracter ionic 100% (vezi și exercițiul 2-138). b) $X_{Cl} - X_H = 0,9$; $i = 19\%$. Legătura are caracter preponderent covalent. Formula corectă $H^{(+0.19)}-Cl^{(-0.19)}$.

2-148. a) Din exercițiul 2-147 se cunoaște $\delta = \pm 0,19$; aplicând relația 2-7 se calculează $\mu = 0,19 \times 1,60 \times 10^{-19} \times 1,27 \times 10^{-10} = 3,86 \times 10^{-30}$ C·m. Există o bună coordonanță cu valoarea experimentală, cea calculată fiind cu $\sim 8\%$ mai mare. b) $\mu = 1,60 \times 10^{-19} \times 1,27 \times 10^{-10} = 20,3 \times 10^{-30}$ C·m; $i = 3,86 \times 100/20,3 = 19,0\%$; este identică cu valoarea calculată de Pauling pentru legătura H—Cl.

2-149. Cunoscând valorile pentru E_i și A (eV) se poate calcula electronegativitatea elementelor prin metoda lui Mulliken, aplicând relația 1-113. a) $\bar{X}_F - \bar{X}_{Cl} = [(17,4 + 3,45) - (13,0 + 3,6)]/6,3 = 0,67$; $\bar{X}_F - \bar{X}_{Br} = 0,90$; $\bar{X}_F - \bar{X}_I = 1,16$; $\bar{X}_{Cl} - \bar{X}_{Br} = 0,22$; $\bar{X}_{Cl} - \bar{X}_I = 0,49$; $\bar{X}_{Br} - \bar{X}_I = 0,27$. b) Șirul crescător al diferențelor dintre electronegativități pentru legăturile date este:



2-150. a) Cu diferențele dintre coeficienții de electronegativitate (anexa 5), determinați de către Pauling, se calculează sarcinile parțiale ale atomilor, folosind anexa 7. Se obțin următoarele valori: $\delta(F-Cl) = \pm 0,22$; $\delta(F-Br) = \pm 0,30$; $\delta(F-I) = \pm 0,43$; $\delta(Cl-Br) = \pm 0,01$; $\delta(Cl-I) = \pm 0,06$; $\delta(Br-I) = \pm 0,02$. Momentele de dipol electric ale legăturilor, calculate cu metoda elaborată în cadrul M.L.V. (a lui Pauling), aplicând relația 2-7, sînt: $\mu(F-Cl) = 0,22 \times 1,602 \times 10^{-19} \times 1,65 \times 10^{-10} = 5,82 \times 10^{-30}$ C·m; $\mu(F-Br) = 8,41 \times 10^{-30}$ C·m; $\mu(F-I) = 12,40 \times 10^{-30}$ C·m; $\mu(Cl-Br) = 0,34 \times 10^{-30}$ C·m; $\mu(Cl-I) = 2,21 \times 10^{-30}$ C·m; $\mu(Br-I) = 0,80 \times 10^{-30}$ C·m. b) Șirul valorilor crescătoare a lui μ pentru legăturile date este identic cu cel stabilit la punctul b al exercițiului 1-149, pentru valorile crescătoare ale diferențelor dintre electronegativități. Se vede că dintre cei doi factori, sarcina parțială a atomilor și distanța internucleară (lungimea covalenței), hotărîtor este primul, care depinde la rîndul său de diferența dintre electronegativitățile elementelor.

2-151. Se calculează folosind relația 2-7 momentele electrice ale halogenurilor de Cs, determinînd prin metoda aproximării din cadrul M.L.V. (a lui Pauling) sarcinile parțiale ($\pm \delta$) ale legăturilor (vezi și exercițiile 2-142 și urm.). Pentru CsF, $\mu = 0,93 \times 1,60 \times 10^{-19} \times 3,00 = 44,6 \times 10^{-30}$ C·m, pentru CsCl, $\mu = 42,1 \times 10^{-30}$ C·m, pentru CsBr,

$\mu = 39,9 \times 10^{-30}$ C·m și pentru CsI, $\mu = 34,8 \times 10^{-30}$ C·m. Cea mai mare polaritate o are legătura CsF, pentru care diferența dintre electronegativitățile elementelor este maximă. Se observă că deși distanța dintre nuclee crește de la CsF la CsI, momentul electric scade, deci variația polarității legăturii este determinată de diferența dintre electronegativitățile elementelor și nu de distanța internucleară (vezi și exercițiul 2-150).

2-152. Fiind vorba de compararea momentelor electrice și de găsirea sensului în care acestea variază la hidrurile halogenilor, se pot calcula momentele electrice prin metoda aproximării a lui Pauling (vezi exercițiile 2-150 și 2-151). Se calculează μ aplicînd relația 2-7 în care $\pm \delta$ se determină cu diferența dintre electronegativitățile H și halogenului, folosind diagrama din fig. 36 sau anexa 7. Pentru HF, $\mu = 0,59 \times 1,60 \times 10^{-19} \times 0,92 \times 10^{-10} = 8,6 \times 10^{-30}$ C·m; pentru HCl, $\mu = 3,86 \times 10^{-30}$ C·m pentru HBr, $\mu = 2,70 \times 10^{-30}$ C·m și pentru HI, $\mu = 1,02 \times 10^{-30}$ C·m. Se remarcă faptul că deși distanța internucleară ($\bar{r}$) crește de la HF la HI, polaritatea moleculelor scade, datorită descreșterii diferenței dintre electronegativitățile halogenului și hidrogenului. La aceeași concluzie s-a ajuns și în exercițiile 2-150 și 2-151. Ea poate fi considerată ca fiind o regulă general valabilă pentru seriile de substanțe chimice omoloage.

2-153. Din valorile cuprinse în tabelul 20 rezultă că metoda de calcul elaborată în cadrul M.L.V. este aproximativă, valorile prezentînd abateri de peste 30 % (rubricile 4, 8 și 9). Se remarcă faptul că abateri mari se înregistrează la legăturile H—F ($\sim 31\%$) și H—O ($\sim 17\%$) la care momentul electric μ nu depinde numai de diferența dintre electronegativitățile elementelor, ci și de formarea unor asociații moleculare prin legături de hidrogen, în cadrul cărora momentele de dipol se însușează (vectorial) și se amplifică, mărin, uneori chiar foarte mult, de exemplu la HF sau H₂O, momentul electric de dipol al moleculelor. În cazul moleculelor neasociate prin legături de hidrogen, valorile calculate prin aproximația din cadrul M.L.V. (a lui Pauling) se abat cu cel mult $\pm 10\%$ de la cele experimentale, putînd servi pentru aprecierea semicantitativă a polarității electrice a moleculelor.

2-154. Vezi fig. 149.

2-155. Momentul de dipol electric pentru moleculele unghiulare se calculează cu modelul vectorial, însumînd (vectorial) momentele electrice ale legăturilor $\mu^2 = \mu_1^2 + \mu_2^2 + 2\mu_1\mu_2 \cos \alpha$ (2-7''). Cînd legăturile sînt identice, relația are forma $\mu^2 = 2\mu^2 + 2\mu^2 \cos \alpha$ (2-7'''). Valoarea lui μ se calculează aplicînd relația 2-7, în care $\pm \delta$ se aproximează prin metoda lui Pauling (vezi exercițiile 2-142 ... 2-153). Pentru H₂O, $\mu(OH) = 0,39 \times 1,60 \times 10^{-19} \times 0,96 \times 10^{-10} = 5,99 \times 10^{-30} \approx 6 \times 10^{-30}$ C·m; $\mu(H_2O) = [2 \times 6^2 \times 10^{-60} (1 - 0,25)]^{1/2} = 7,34 \times 10^{-30}$ C·m (valori ceva mai mari decît cele experimentale, care sînt de $5,04 \times$

Procentul de caracter ionic al unei legături simple calculat prin metoda elaborată în cadrul M.L.V. de către L. Pauling și din date experimentale (exercițiul 2-153)

Nr. crt.	Legătura AB	$X_A - X_B$	$i(\%)$ (Pauling)	Distanța (A-B) ($m \times 10^{-10}$)	$\mu(\text{ionic})$	$\mu(\text{experimental})$ ($m \times 10^{-30}$)	$i'(\text{calculat}) = \frac{\mu_{\text{ex}}}{\mu_{\text{ionic}}} \times 100(\%)$	$\Delta i = i - i'$
1								9
2	HF	1,9	59	0,92	14,74	6,37	43	16
3	HCl	0,9	19	1,28	20,50	3,60	17,6	1,4
4	HBr	0,7	12	1,42	22,75	2,63	11,6	0,4
5	HI	0,4	4	1,62	25,95	1,27	4,8	0,8
6	HO	1,4	39	0,96	15,38	5,04	32,8	6,2
7	LiBr	1,8	55	4,24	35,88	20,65	57,5	-2,5
8	NaCl	2,1	67	2,38	38,13	28,35	74,4	-7,4
9	KCl	2,2	70	2,70	43,25	33,36	77,1	-7,1
10	RbBr	2,0	63	2,99	47,9	33,36	69,6	6,6
	CsCl	2,3	74	3,03	48,54	34,69	71,5	2,5

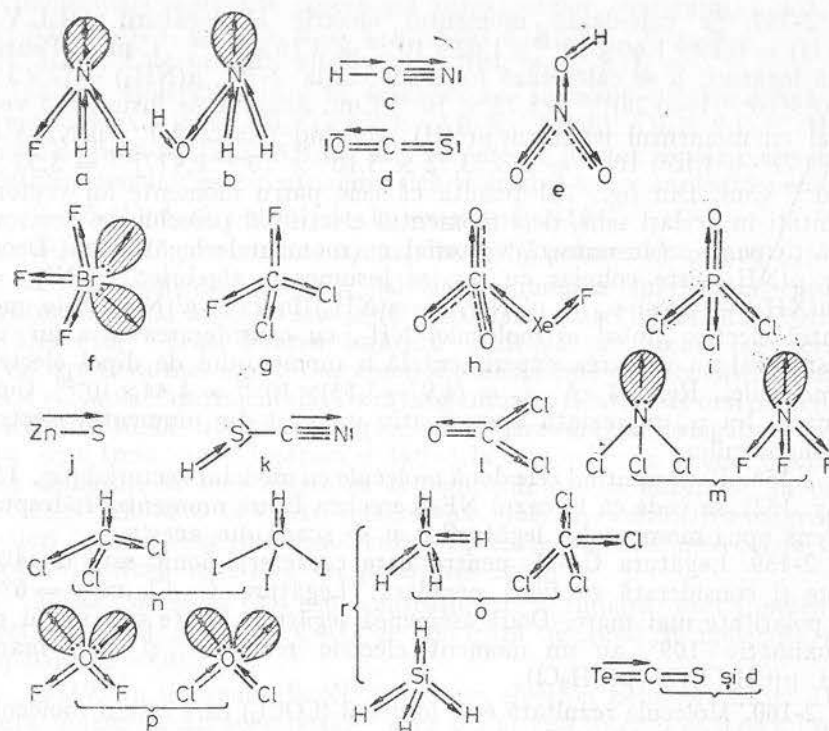


Fig. 149 Sensul polarizării legăturilor în diferite molecule (ex. 2-154)

$\times 10^{-30}$ C·m pentru legătura OH și $6,14 \times 10^{-30}$ pentru molecula H_2O). Pentru H_2S , $\mu(HS) = 0,85 \times 10^{-30}$ C·m și $\mu(H_2S) = [2 \times 0,85^2 \times 10^{-60}(1 - 0,035)]^{1/2} = 1,18 \times 10^{-30}$ C·m. Pentru H_2Se , $\mu(HSe) = 0,47 \times 10^{-30}$ C·m; $\mu(H_2Se) = 0,66 \times 10^{-30}$ C·m. Pentru H_2Te , valoarea rezultată este zero, deoarece diferența dintre electronegativități este zero. Se vede că, în grupa a șasea, polaritățile hidrurilor scad puternic.

2-156. Momentul electric al apei s-a calculat în exercițiul 2-155. Pentru H_2O_2 se calculează momentul electric la fel, ținând cont de cele două unghiuri, HOO și unghiul diedru. Se reprezintă molecula H_2O_2 și vectorii momentelor electrice (fig. 150). Din figură rezultă că $\mu(H_2O_2) = [2\mu^2(OH) \cos^2 80^\circ (1 + \cos 98^\circ)]^{1/2}$. Valoarea lui $\mu(OH)$, calculată prin metoda aproximativă a lui Pauling, este dată în exercițiul 2-155. Înlocuind în relația scrisă, rezultă: $\mu(H_2O_2) = (2 \times 6^2 \times 10^{-60} \times 0,99^2 \times 0,86)^{1/2} = 7,79 \times 10^{-30}$ C·m. Polaritatea H_2O_2 este cu puțin mai mare decât a apei.

2-157. Se calculează momentul electric al legăturii (M.L.V.), $\mu(\text{NH}) = 0,19 \times 1,60 \times 10^{-19} \times 1,02 \times 10^{-10} = 3,10 \times 10^{-30}$ C.m. Pentru două legături, μ se calculează folosind relația 2-7''', $\mu(\text{NH}_2) = [2 \times 3 \times 10^2 \times 10^{-30} (1-0,28)]^{1/2} = 3,72 \times 10^{-30}$ C.m. Aceasta se însumează vectorial cu momentul legăturii $\mu(\text{NH})$, aplicând relația 2-7'', $\mu(\text{NH}_3) = [(3,72^2 + 3,10^2) 10^{-60} - 2 \times 3,72 \times 3,10^2 \times 10^{-60} 0,477]^{1/2} = 3,53 \times 10^{-30}$ C.m. Din fig. 151 rezultă că cele patru momente au vectorii orientați în același sens, deci momentul electric al perechii de electroni neparticipanți se însumează vectorial cu momentele legăturilor. Deoarece $\mu(\text{NH}_3)$ este coliniar cu μ_E , se însumează algebric: $\mu'(\text{NH}_3) = \mu(\text{NH}_3) + \mu_E$ și $\mu_E = \mu'(\text{NH}_3) - \mu(\text{NH}_3)$ în care $\mu'(\text{NH}_3)$ este momentul electric global al moleculei NH_3 , cu considerarea și a lui μ_E și este egal cu valoarea experimentală a momentului de dipol electric al moleculei. Rezultă că $\mu_E = (4,97 - 3,53) \times 10^{-30} = 1,44 \times 10^{-30}$ C.m. Valoarea lui μ_E reprezintă aproximativ un sfert din momentul electric al amoniacului.

2-158. Reprezentînd cele două molecule cu modelul vectorial (fig. 151 și fig. 152), se vede că în cazul NF_3 perechea E are momentul îndreptat în sens opus momentului legăturilor și se scade din acesta.

2-159. Legătura C—H, pentru care caracterul ionic este de 4%, poate fi considerată ca fiind nepolară. Legătura C—Cl, cu $i = 6\%$, are polaritate mai mare. Două asemenea legături, aflate sub unghi de aproximativ 109° , au un moment electric rezultat și mai mare. Deci $\mu(\text{CH}_2\text{Cl}_2) > \mu(\text{CH}_3\text{Cl})$.

2-160. Molecula rezultată este fosgenul (COCl_2) care este o moleculă plană, asimetrică, cu valoarea lui μ mare.

2-161. Moleculele: c, d, f, g, h, i, j, k, m.

2-162. Toate sînt centrosimetrice, nu posedă perechi de electroni neparticipanți și au deci momentul electric al moleculei egal cu zero,

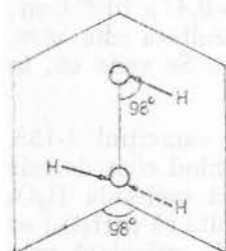


Fig. 150 Molecula H_2O_2 (ex. 2-156)

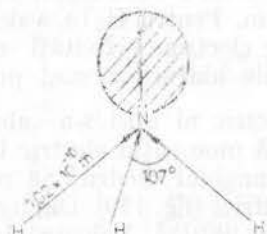


Fig. 151 Sensul polarizării legăturilor în molecula NH_3 (ex. 2-157)

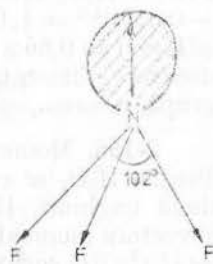


Fig. 152 Sensul polarizării legăturilor în molecula NF_3 (ex. 2-158)

μ (molecular) = 0. Ele corespund următoarelor configurații: AB_2 : f, m; AB_3 : b, i, j; AB_4 : a, d, h, l, o; AB_5 : e, k; AB_6 : c, g, n.

2-163. Este eronată afirmația pentru: a, c, e, i, n.

2-164. Moleculele care au întotdeauna moment electric nenul sînt următoarele: AB_2E , AB_2E_2 , AB_3E , AB_3E_2 , AB_4E , AB_5E , AB_6E . Moleculele de tipul AB_2E_3 și AB_4E_2 , deși au perechi E, sînt nepolare, deoarece poziția perechilor este centrosimetrică și efectul lor se anulează reciproc.

2-165. Vezi răspunsul de la exercițiul 2-164.

2-166. Răspuns corect: a) nepolare; b) polare; c) polare.

2-167. Momentul electric, calculat cu metoda lui Pauling pentru legătura simplă, în CO este $\mu(\text{CO}) = 0,22 \times 1,60 \times 10^{-19} \times 1,13 \times 10^{-10} = 3,98 \times 10^{-30}$ C.m. Pentru legătura multiplă ar trebui să rezulte o valoare ceva mai mare. Dar chiar și aceasta este de zece ori mai mare decît valoarea experimentală. Dacă lungimea covalenței este mai mică decît la legătura dublă, înseamnă că legătura C—O are caracter de legătură triplă. Cea de-a treia, este o legătură π dativă, la care, așa cum se știe, electronii sînt deplasați în sens invers ca la legăturile σ și π obișnuite, în cazul dat $\text{C} \leftarrow \text{O}$, de la O la C. Aceasta reduce mult supraecranarea oxigenului și deci scade polaritatea moleculei. În toate cazurile moleculele care conțin legătură π dativă au polaritate scăzută.

2-168. Molecula CO_2 este centrosimetrică (liniară) deci momentele electrice ale legăturilor C=O se anulează reciproc și molecula este nepolară ($\mu = 0$).

2-169. În molecula de NO există un electron neîmperecheat. Diferența dintre electronegativități este 0,5 și $i = 6\%$; $\mu = 0,06 \times 1,60 \times 10^{-19} \times 1,15 \times 10^{-10} = 1,1 \times 10^{-30}$ C.m. Valoarea calculată este dublă față de cea determinată experimental. După unii autori, aceasta s-ar datora formării în moleculă a unei legături de trei electroni $:\text{N}:::\text{O}:$ pentru care N dă un electron și O o pereche de electroni, ceea ce are caracter de legătură dativă și scade asimetria norului electronic în raport cu cele două nuclee și scade deci polaritatea moleculei.

2-170. Molecula de ozon este unghiulară și are la atomul de oxigen central (hibridizat sp^2) o pereche de electroni neparticipanți, care determină polaritatea moleculei (fig. 153).

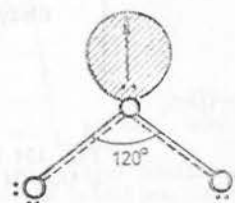


Fig. 153 Vectorul momentului electric al moleculei O_3 (ex. 2-170)

*Coefficienții de contribuție a funcțiilor de undă atomice
în funcțiile de undă ale unor legături
(exercițiul 2-173 și urm.)*

Nr. crt.	Legătura	$\bar{X}_A - \bar{X}_B$ după Pauling	i (%)	O.M.L.		O.M.A.	
				c_H	c_B	c_A	c_B
1	2	3	4	5	6	7	8
a	H-F	4 - 2,1 = 1,9	39	$c_F = 0,69$	$c_H = 0,31$	0,31	0,69
b	H-Li	2,1 - 1 = 1,1	26	$c_H = 0,65$	$c_{Li} = 0,35$	0,35	0,65
c	O-H	3,5 - 2,1 = 1,4	39	$c_O = 0,69$	$c_H = 0,31$	0,31	0,69
d	H-Cl	3,0 - 2,1 = 0,9	19	$c_{Cl} = 0,59$	$c_H = 0,41$	0,41	0,59
e	H-N	3,0 - 2,1 = 0,9	19	$c_N = 0,59$	$c_H = 0,41$	0,41	0,59
f	Al-O	3,5 - 1,5 = 2	63	$c_O = 0,81$	$c_{Al} = 0,19$	0,19	0,81
g	C-H	2,5 - 2,1 = 0,4	4	$c_C = 0,52$	$c_H = 0,48$	0,48	0,52
h	I-O	3,5 - 2,5 = 1	22	$c_O = 0,61$	$c_I = 0,39$	0,39	0,61
j	Sn-O	3,5 - 1,8 = 1,7	52	$c_O = 0,76$	$c_{Sn} = 0,24$	0,24	0,76

2-171. a) Legătura în care electronii comuni celor două nuclee au densitate mai mare în jurul unuia dintre nuclee. b) Moleculă în care suma vectorială a momentelor electrice ale legăturilor are valoare finită. c) Da, este cazul tuturor moleculelor a căror configurație este centrosimetrică. d) Da, în cazul existenței perechilor de electroni neparticipanți, sau a legăturilor coordinative. e) Nu, ea este aproximativă (vezi exercițiul 2-153). f) Nu, deoarece O.H. sînt asimetrice în raport cu nucleul (vezi cap. I, paragraful E).

2-172. a) $X_F - X_H = 4,0 - 2,1 = 1,9$; $i = 59\%$. Se calculează coeficienții de contribuție c_F și c_H în O.M.L. și respectiv în O.M.A. Se consideră că în cazul unei legături covalente pure, cei doi coeficienți ar fi egali între ei și egal fiecare cu 0,5. Caracterul parțial ionic al legăturii este determinat de contribuția inegală a funcțiilor de undă orbitale ale atomilor participanți la formarea O.M. În cazul dat, $\bar{X}_F > \bar{X}_H$ și deci în O.M.L., contribuția Ψ a F este mai mare cu 59% față de contribuția Ψ a H. Se calculează contribuția suplimentară a lui Ψ a F la formarea O.M.L.: $(59 \times 0,5)/100 = 0,295 \approx 0,30$. Se află $c_F = 0,50 + 0,30 = 0,80$; corespunzător $c_H = 0,5 - 0,30 = 0,20$. În O.M.A. situația este inversă. Contribuția Ψ a H este mai mare decât a F și deci $c_F = 0,20$ și $c_H = 0,80$. La fel se procedează și în celelalte cazuri. În tabelul 2 se dau unele valori ale c_a și c_b calculate în acest mod, pentru diferite valori ale lui i . b) $\bar{X}_F - \bar{X}_{Br} = 4 - 2,8 = 1,2$; $i = 30\%$. Contribuția în O.M.L. este $c_F = 0,65$ și $c_{Br} = 0,35$, contribuția în O.M.A. este $c_F = 0,35$ și $c_{Br} = 0,65$. Vezi fig. 154.

2-173. Vezi tabelul 21. Cu datele din tabelul 21 sau cu metoda dată în exercițiul 2-172 se calculează c_a și c_b . Vezi fig. 155.

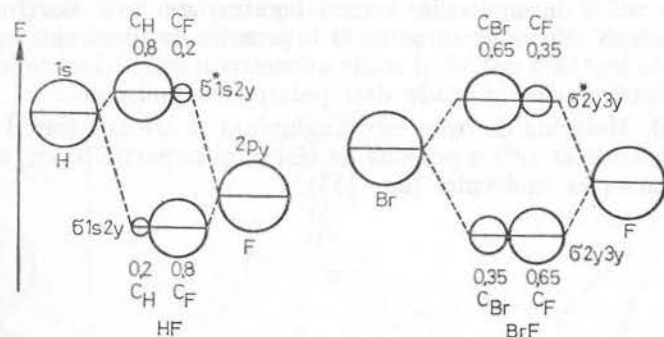


Fig. 154 Reprezentarea schematică a cotei de contribuție a O.A. la formarea O.M.L. și O.M.A. pentru moleculele HF și BrF (ex. 2-172)

2-174. Valorile c_{Li} și c_H sînt date în tabelul 21 sau se calculează ca în exercițiul 2-172 (vezi și tabelul 2). Vezi fig. 156.

2-175. Vezi fig. 157 a și b.

2-176. Valorile c_F și c_H se iau din tabelul 21 sau din exercițiul 2-172. Pentru a și c, vezi fig. 158 a și b.

2-177. Vezi fig. 155 și 159.

2-178. a) Din $4 + 2 = 6$ O.A. rezultă 6 O.M. și anume: $2[\text{O.M.L.B.}\sigma(2sp + 2p)]^4$; $2[\text{O.M.N.M.}(2p)]^0$; $2[\text{O.M.A.B.}\sigma^*(2sp - 2p)]^0$.

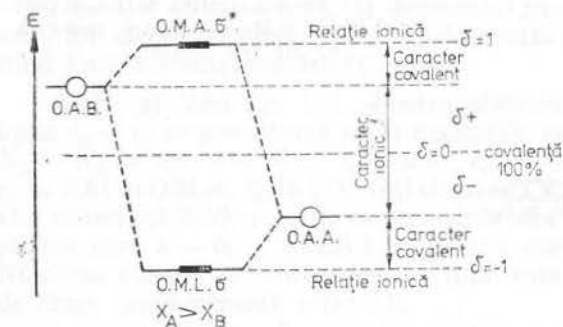


Fig. 155 Energia relativă a O.A. și O.M. într-o moleculă polară (M.O.M.) (ex. 2-173)

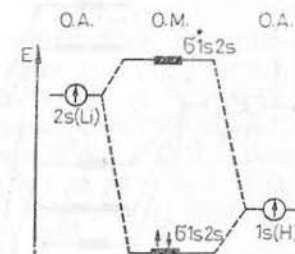


Fig. 156 Energia relativă a O.A. și O.M. în LiH (ex. 2-174)

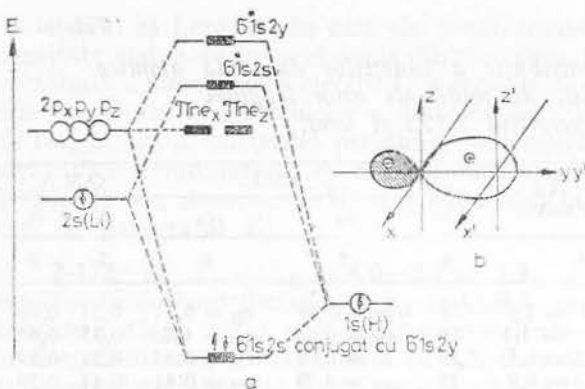


Fig. 157 Energia relativă a O.M. în LiH, cu considera-rea hiperconjugării orbitali-ler (a) și forma O.M. (b) (ex. 2-175)

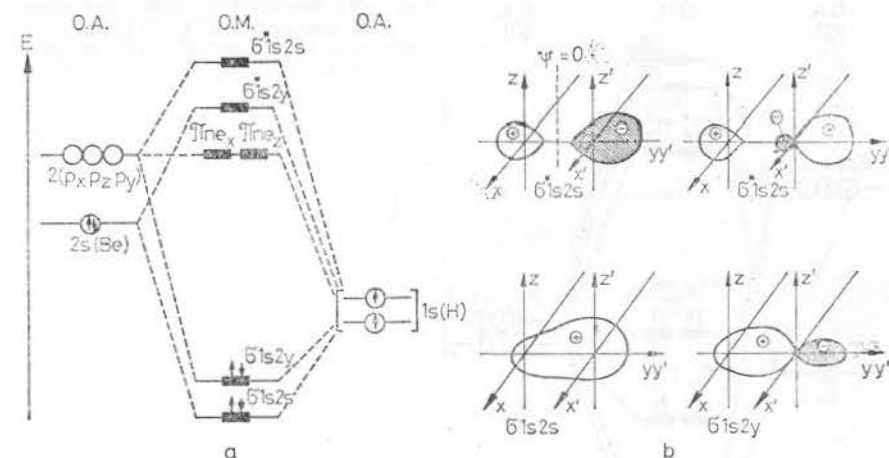


Fig. 160 Energia relativă a O.A. și O.M. pentru BeH_2 monomeră (a) și forma O.M. (b) (ex. 2-178)

Vezi fig. 160 a. b) Vezi fig. 160 b. c) De la punctul a se vede că toți electronii sînt cuplați, deci multiplicitatea de spin $2S + 1 = 1$ (pentru $S = 0$); pe de altă parte, legătura se realizează cu O.M. de tip σ , pentru care λ , numărul cuantic orbital molecular, este zero. Pentru $\lambda = 0$, simbolul spectroscopic este Σ . Deci simbolul de stare fundamentală este $^1\Sigma$. d) $\bar{X}_H - \bar{X}_B = 2,1 - 1,5 = 0,6$ și $i = 9\%$. Cu datele din tabelul 2, sau prin metoda de calcul dată în exercițiul 2-172, se determină coeficienții de contribuție a fiecărei funcții de undă. În O.M.L., $c_H = c_{H'} = 0,54$ și $c_{Be} = 0,46$ (pentru fiecare O.H. sp). În O.M.A., $c_H = c_{H'} = 0,46$ și $c_{Be} = 0,54$. e) Momentul magnetic al moleculei este zero, toți electronii fiind cuplați. f) Momentul electric este zero, molecule fiind liniară (centrosimetrică).

2-179. a) Vezi fig. 161. Pentru stabilirea coeficienților de contribuție c_o și c_c se procedează ca în exercițiile anterioare (2-172 și urm.), $X_o - X_c = 1,0$; $i = 22\%$, $c_o = 0,61$, $c_c = 0,39$ în O.M.L. și $c_o = 0,39$, $c_c = 0,61$ în O.M.A. b) În CO_2 , toți electronii sînt cuplați deci $2S + 1 = 1$. Din exercițiul 2-39, rezultă că legăturile sînt formate din 2 O.M.L.B. σ , pentru care $\lambda = 0$, și 2 O.M.L. π , pentru care $\lambda = 1$ și $m = \pm 1$ și 0. Numărul cuantic orbital molecular total este $0 + 1 - 1 = 0$. Simbolul de stare fundamentală este: $^1\Sigma$.

2-180. Vezi fig. 162. Coeficienții de contribuție c_o și c_H se află din tabelul 21 sau prin metoda dată în exercițiul 2-172.

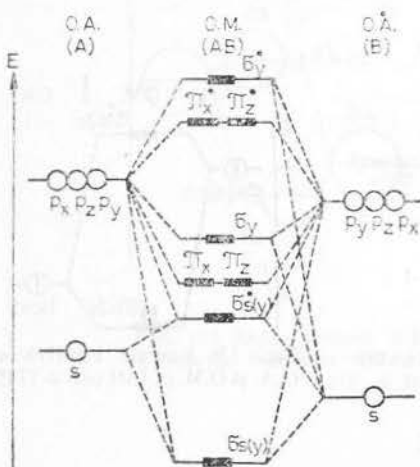


Fig. 159 Energia relativă a O.A. și O.M. pentru moleculele diatomice heteronucleare AB ($\bar{X}_A < \bar{X}_B$), cu considera-rea hiperconjugării (ex. 2-177)

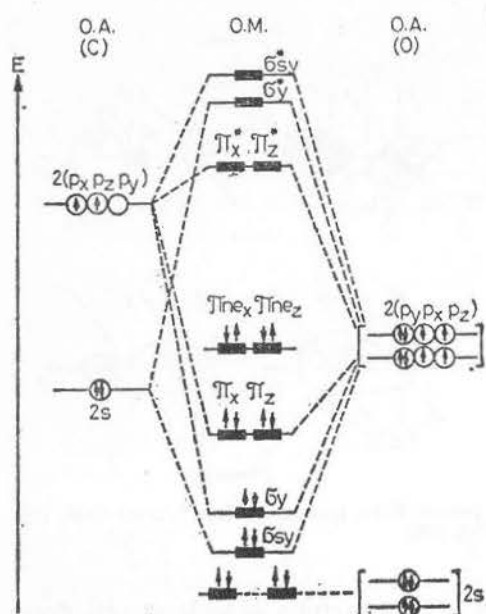


Fig. 161 Succesiunea O.M. (nivelelor de energie) in CO₂ (2-179 a)

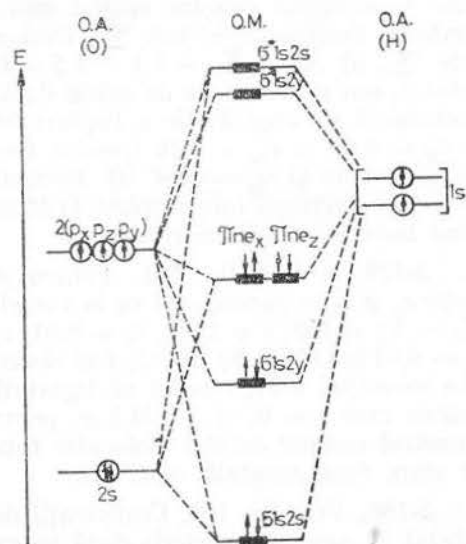
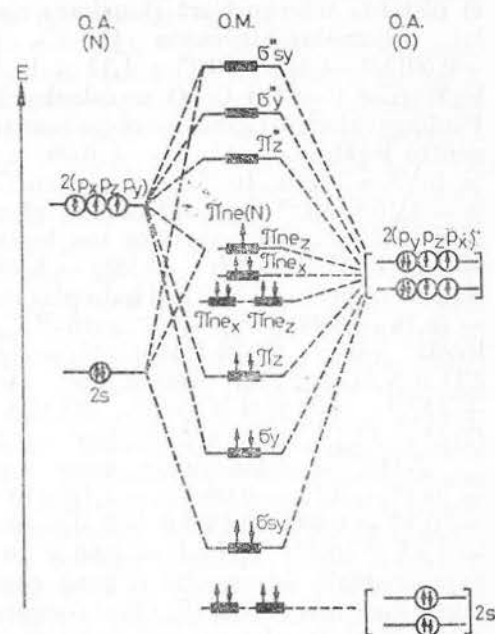


Fig. 162 Succesiunea O.M. (nivelelor de energie) in H₂O (ex. 2-180)

Fig. 163 Succesiunea O.M. (nivelelor de energie) in NO₂ (ex. 2-181)



2-181. a) Vezi fig. 163. Coeficienții de contribuție se calculează ca în exercițiul 2-172 și urm. În O.M.L., $c_o = 0,53$ și $c_N = 0,47$, în O.M.A., $c_o = 0,47$ și $c_N = 0,53$. b) Există un electron necuplat deci $2S + 1 = 2$, configurația moleculei este $2(O.M.L.B.\sigma)^4 1(O.M.N.Tr.)^2 5(O.M.N.M.)^9 1(O.M.L.Tr.\pi)^2 1(O.M.A.r.\pi^*)^0 2(O.M.A.B.\sigma^*)^0$, sau $2\sigma_b^4 \pi_{ne(tr)}^2 4\pi_{ne}^8 \pi_{tr}^1 \pi_{tr}^2 \pi_{tr}^{*0} 2\sigma_b^{*0}$. Un O.M.N.M. conține un electron necuplat. Termenul fundamental este Σ . Multiplicitatea de spin fiind egală cu doi (există un electron neîmperecheat într-un O.M.N.M.), va fi un termen $^2\Sigma$. c) H₂O are numai legături σ și două perechi E. La NO₂, care este tot unghiulară, există două legături σ, o legătură π extinsă, tricentrică și un electron neîmperecheat într-un O.M.N.M. d) Atomul O avînd Z_{ef} mai mare ca la N (după calculele lui Slater la N, $Z_{ef} = 3,9$ și la O, $Z_{ef} = 4,55$) atrage mai puternic electronii, deci la el se localizează perechile E, iar electronul neîmperecheat se află la N al cărui Z_{ef} este mai mic. Dovada, la N₂O₄ format prin dimerizare, din $2NO_2 \rightarrow N_2O_4$, există o legătură N—N, și nu O—O.

2-182. Caracteristici: a) atomul de C are O.H. sp^2 ; b) molecule este deci triunghiulară plană; c) nu există perechi E, dar există o legătură π dublă; d) molecule este puternic polară, deoarece momentele electrice ale legăturilor Cl—C—Cl și O—Cl—O se însumează vectorial;

e) distanța internucleară (lungimea covalenței) se calculează cu relația lui Schomaker-Stevenson (2-7'). Pentru C—Cl = $[0,77 + 0,99 - 0,09(3,0 - 2,5)] \times 10^{-10} = 1,72 \times 10^{-10}$ m; f) momentele electrice ale legăturilor C—Cl și C—O se calculează cu metoda aproximativă a lui Pauling (valorii mai exacte se obțin numai prin determinări experimentale); pentru legătura C—Cl, $\delta = \pm 0,06$, $\mu = 0,06 \times 1,60 \times 10^{-19} \times 1,72 \times 10^{-10} = 1,65 \times 10^{-30}$ C·m; pentru C=O, $\delta = \pm 2 \times 0,22 = \pm 0,44$; $\mu = 8,16 \times 10^{-30}$ C·m; g) momentul electric al moleculei se determină însumând vectorial μ ale celor trei legături $\mu_{\text{CCl}_2} = 2\mu_{\text{Cl}}(1 + \cos 111^\circ) = 2 \times 1,65 \times 10^{-30}(1 - 0,358) = 6,99 \times 10^{-30}$ C·m; acest vector este coliniar cu vectorul $\mu(\text{CO})$ și îndreptat în sens opus (fig. 164); $\mu(\text{COCl}_2) = (8,16 - 6,99)10^{-30} = 1,17 \times 10^{-30}$ C·m; h) succesiunea O.M. în moleculă este: $1[\text{O.M.L.B.}\sigma(2s^2 + 2p_z)]^2$ $2[\text{O.M.L.B.}\sigma(2s^2 + 3p_z)]^2$ $2[\text{O.M.N.M.}(2s, 2p_x)]^4$ $6[\text{O.M.N.M.}(3s, 3p_x, 3p_z)]^{12}$ $1[\text{O.M.L.B.}\pi(2p_x + 2p_z)]^2$ $10[\text{O.M.N.M.}(3d)]^0$ $1[\text{O.M.A.B.}\pi^*(2p_x - 2p_z)]^0$ $2[\text{O.M.A.B.}\sigma^*(2s^2 - 3p_z)]^0$ $1[\text{O.M.A.B.}\sigma^*(2s^2 - 2p_y)]^0$.

2-183. Se folosește în toate cazurile relația 2-7': $r(\text{H—F}) = [0,37 + 0,72 - 0,09(4,0 - 2,1)] \times 10^{-10} = 0,92 \times 10^{-10}$ m; $r(\text{H—Cl}) = [0,37 + 0,99 - 0,09(3,0 - 2,1)] \times 10^{-10} = 1,28 \times 10^{-10}$ m; $r(\text{H—Br}) = 1,45 \times 10^{-10}$; $r(\text{H—I}) = 1,66 \times 10^{-10}$ m. Comparând cu valorile experimentale se constată o bună concordanță, mai ales la atomii cu dimensiuni mai reduse (F, Cl) și o creștere a erorii în plus, între valoarea calculată și cea determinată experimental, pe măsură ce raza atomilor crește. Este o metodă aproximativă de calcul.

2-184. Folosind relația 2-7' se calculează diferența dintre electronegativitățile elementelor: $\bar{X}_A - \bar{X}_B = (r_A + r_B - r_{AB})/0,09$. Pentru legătura H—F, $\bar{X}_F - \bar{X}_H = (0,72 + 0,37 - 0,92)/0,09 = 1,89 \approx 1,9$. Cu datele din anexa 7 se determină $i = 59\%$ și $\delta = \pm 0,59$, egală cu valoarea calculată prin metoda lui Pauling. La fel se procedează și pentru celelalte legături. Pentru H—Cl, $\bar{X}_{\text{Cl}} - \bar{X}_H = (0,99 + 0,37 - 1,27)/0,09 = 1$; $\delta = \pm 0,22$ față de $\delta = \pm 0,19$, cit rezultă din diferența dintre coeficienții de electronegativitate după Pauling. Pentru H—Br, $\bar{X}_{\text{Br}} - \bar{X}_H = 1,11$ și $\delta = \pm 0,26$, față de $\delta = \pm 0,12$. Pentru HI, $\bar{X}_I - \bar{X}_H = 1,11$ și $\delta = \pm 0,26$, față de $\delta = \pm 0,04$ cit este valoarea determinată din diferen-

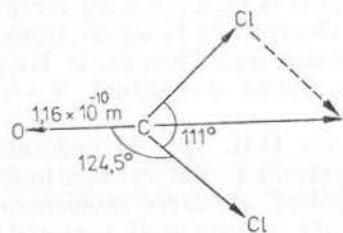


Fig. 164 Sensul polarizării legăturilor în COCl_2 (fosgen) și vectorii momentelor electrice (ex. 2-182 g)

ța dintre $\bar{X}_E$ după Pauling. Relația empirică 2-7' dă rezultate care, în cazul atomilor cu rază mare și electronegativitate mică, nu mai concordă satisfăcător cu cele obținute prin metoda lui Pauling.

2-185. Se analizează succesiv prin M.L.V. și M.O.M. fiecare legătură și se deduce caracterul preponderent (covalent sau ionic) al fiecăreia, a) $\bar{X}_{\text{Cl}} - \bar{X}_{\text{Li}} = 3,0 - 1 = 2,0$; $i = 63\%$; $\delta = \pm 0,63$; cu datele din tabelul 15 sau prin metoda dată în exercițiul 2-142 se determină contribuția în O.M.L. a Cl, $c_{\text{Cl}} = 0,81$ și a Li, $c_{\text{Li}} = 0,19$ și în O.M.A. a Cl, $c_{\text{Cl}} = 0,19$ și a Li, $c_{\text{Li}} = 0,81$. Se remarcă preponderența relației ionice. Experiența confirmă faptul că LiCl solid formează o rețea ionică, iar LiCl topit conduce curentul electric, deci este un lichid ionic. Celelalte legături se analizează în același mod. b) $\bar{X}_{\text{Cl}} - \bar{X}_{\text{Cs}} = 3,0 - 0,7 = 2,3$; $i = 74\%$; $\delta = \pm 0,74$. În O.M.L. $c_{\text{Cl}} = 0,88$ și $c_{\text{Cs}} = 0,12$, legătura este ionică (rețea ionică, lichid ionic). c) $\delta = \pm 0,79$. În O.M.L. $c_{\text{F}} = 0,90$ și $c_{\text{Al}} = 0,10$, legătură preponderent ionică (rețea ionică, lichid ionic). d) $\delta = \pm 0,43$; în O.M.L., $c_{\text{Cl}} = 0,71$ și $c_{\text{Al}} = 0,29$, legătura este covalentă polară (rețeaua nu mai este tipic ionică: AlCl_3 are punctul de topire scăzut, 187°C , sublimază, lichidul este rău conducător de electricitate; legăturile în AlCl_3 sînt mai deosebite și datorită deficitului de electroni). e) $\delta = \pm 0,59$. În O.M.L., $c_{\text{O}} = 0,80$ și $c_{\text{Zn}} = 0,20$. Legătura este preponderent ionică (rețea ionică). f) $\delta = \pm 0,19$. În O.M.L., $c_{\text{S}} = 0,60$ și $c_{\text{Zn}} = 0,40$; legătură covalentă polară (rețea atomică, cu legături covalente între atomi). g) $\delta = \pm 0,26$. În O.M.L., $c_{\text{H}} = 0,65$, $c_{\text{Li}} = 0,35$, legătură covalentă polară. h) $\delta = \pm 0,39$, $c_{\text{H}} = 0,70$, $c_{\text{Cl}} = 0,30$, legătură preponderent ionică (rețea ionică, lichid ionic). i) $\delta = \pm 0,52$. În O.M.L., $c_{\text{O}} = 0,76$ și $c_{\text{Fe}} = 0,24$, legătură ionică (rețea ionică). j) $\delta = \pm 0,12$. În O.M.L., $c_{\text{S}} = 0,56$ și $c_{\text{Fe}} = 0,44$, legătură covalentă polară (rețea atomică). k) $\delta = \pm 0,19$. În O.M.L., $c_{\text{Cl}} = 0,60$ și $c_{\text{Te}} = 0,40$, legătură covalentă polară.

2-186. b, c, d, e, f, i, j, k. În perioadă are loc creșterea lui Z_{ef} și a electronegativității elementelor. La valori scăzute ale acestor parametri, clorurile sînt ionice (NaCl , MgCl_2), la creșterea lor, substanțele devin moleculare, conținînd legături covalente polare. Înainte ca să se fi dezvoltat chimia modernă structurală, se credea că o schimbare bruscă a punctelor de topire și de fierbere într-o serie de compuși înrudiți ar putea fi considerată drept dovadă a schimbării naturii legăturii. De exemplu, în cazul dat, pînă la clorura de aluminiu (solidă) inclusiv, legătura interatomică s-ar putea considera ca fiind ionică (forțe electrostatice), iar de la tetraclorura de siliciu mai departe (de fapt de la clorura de aluminiu, lichidă și vapori, mai departe), legătura interatomică s-ar putea considera ca fiind covalentă (polară). De fapt, așa cum rezultă din interpretarea mecanic-cuantică a legăturii chimice, în toate aceste cazuri, legătura interatomică este intermediară între

legătura covalentă și cea ionică, adică este o legătură polară, fiind cazul numai de proporții diferite ale celor două tipuri de legătură limită. Ceea ce diferă însă esențial la aceste două categorii de substanțe este aranjamentul atomilor. În substanțele ușor fuzibile și volatile SiCl_4 , PCl_5 și SF_6 în toate cele trei stări de agregare, precum și în AlCl_3 lichidă și gazoasă, atomii formează molecule discrete (în cazul dat, momentul electric al moleculelor este zero, moleculele fiind nepolare), între care, în stările condensate, lichidă și solidă, se realizează legături intermoleculare de polarizație slabe, așa-numite forțe de coeziune sau forțe van der Waals (în cazul dat, între moleculele nepolare acționează numai forțe de dispersie, sau London — vezi și paragraful I). Aceste forțe fiind slabe, pentru învingerea lor este necesară o cheltuială mică de energie și de aceea constantele fizice: punctele de topire și de fierbere, entalpiile de topire și de vaporizare la punctul de fierbere, temperatura critică etc. au valori mici. Spre deosebire de aceste substanțe, clorura de sodiu și clorura de magneziu, în stări condensate, formează un singur sistem „gigant”, compus din ioni de semn contrar, care alternează, astfel încât întregul sistem, care poate fi asemuit cu o „macromoleculă ionică”, să fie neutru din punct de vedere electric. Ionii se atrag reciproc prin forțe electrostatice (sau mai exact preponderent electrostatice) puternice, care determină temperaturi de topire și de fierbere (ca și entalpii de topire și de vaporizare la punctul de fierbere) mari, respectiv de ordinul sutelor de grade, depășind de multe ori chiar mia de grade în scara Celsius. Deosebirile dintre temperaturile de topire sau de fierbere ale diferitelor substanțe ionice se datoresc deosebirilor dintre sarcina și raza ionilor componenți, ca și de prezența unor interacțiuni suplimentare de natură cuantică, care însoțesc interacțiunile electrostatice (vezi și paragraful K).

2-187. Nu, deoarece O.H. sînt asimetrici în raport cu nucleul, adică au lobul pozitiv mult extins (densitatea norului electronic în lobul pozitiv este mare) și lobul sau lobi negativi micșorați (densitatea norului electronic mică). Vezi și cap. I, paragraful C.

2-188. Din figura 165 se vede că molecula este asimetrică, deoarece se formează legătura de hidrogen intramoleculară, între atomul de azot și un atom de H (vezi și exercițiul 2-135).

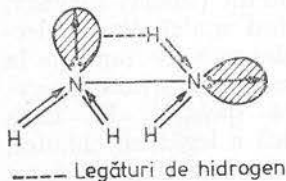


Fig. 165 Sensul polarizării legăturilor în N_2H_4 (hidrazină) (ex. 2-188)

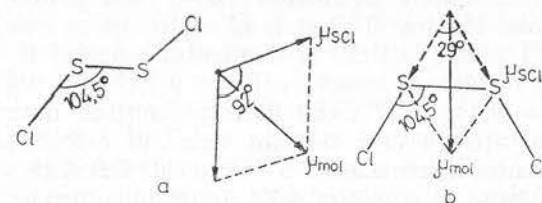
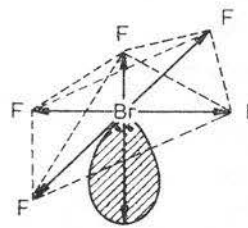


Fig. 166 Structurile formeii „cis” (a) și „trans” (b) a S_2Cl_2 (diclorură de disulf) și vectorii momentelor electrice (ex. 2-189)

2-189. Momentul electric al legăturii S—Cl se determină prin metoda lui Pauling, deoarece în enunț nu este dată valoarea acestuia $\bar{X}_{\text{Cl}} - \bar{X}_{\text{S}} = 0,5$; $\delta = \pm 0,06$; $\mu(\text{ClS}) = 0,06 \times 1,60 \times 10^{-19} \times 2,0 \times 10^{-10} = 1,92 \times 10^{-30}$ C.m. Momentul legăturii este diferit de zero. Se calculează momentul formeii *trans*, considerînd (prin translație) punctul de aplicare al ambilor vectori ca fiind unul și același atom de S (fig. 166 a). Între vectori unghiul este de 92° (unghiul diedru); rezultă $\mu(\text{S}_2\text{Cl}_2) = [2 \mu(\text{ClS})(1 + \cos 92^\circ)]^{1/2} = [2 \times 1,92^2 \times 10^{-60} (1 - 0,035)]^{1/2} = 2,67 \times 10^{-30}$ C.m. Pentru forma „cis” se determină unghiul dintre vectori, conform figurii 166 b. Unghiul din vârful triunghiului SAS este de $180 - 2(180 - 104,5) = 29^\circ$ și $\mu(\text{S}_2\text{Cl}_2) = [2 \mu^2(\text{SCL})(1 + \cos 29^\circ)]^{1/2} = [2 \times 1,92^2 \times 10^{-60} (1 + 0,875)]^{1/2} = 3,72 \times 10^{-30}$ C.m. Se calculează proporția de formă tautomeră „trans”, cu sistemul de ecuații: $2,76X + 3,72Y = 2,88$ și $X + Y = 1$, se obține $X = 0,875$ și $Y = 0,125$. Forma „trans” este conținută în proporție de 87,5%.

2-190. BrF_5 este o moleculă în formă de piramidă pătratică cu atomul de Br în centrul bazei și cu o pereche de electroni neparticipanți într-una din pozițiile polare (fig. 167). Toate unghiurile fiind de 90° și $\cos 90 = 0$; termenul conținînd funcția trigonometrică se anulează.



$$\mu_{\text{BrF}_5} = \mu_{\text{F}} - \mu_{\text{BrF}}$$

$$\mu_{\text{F}} = \mu_{\text{BrF}_5} + \mu_{\text{BrF}}$$

Fig. 167 Momentul electric al moleculei BrF_5 (ex. 2-190)

De asemenea, momentele legăturilor Br—F din planul ecuatorial se anulează reciproc. Momentul electric al moleculei se compune din momentul legăturii polare $\mu(\text{BrF})$ și momentul perechii E, $\mu(\text{E})$. Contribuția lui $\mu(\text{E})$ rezultă ca sumă: $\mu(\text{E}) = \mu(\text{BrF}_3) + \mu(\text{BrF}) = (5,0 + 4,3) \times 10^{-30} = 9,3 \times 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$. Enunțul conține date suplimentare (lungimea covalențelor), care nu sînt necesare calculului.

2-191. Distanța internucleară S—H se calculează cu valorile din tabelul periodic (anexa 1) și relația 2-7'. Astfel, lungimea legăturii S—H = $[(1,02 + 0,32) - 0,09(2,5 - 2,1)] \times 10^{-10} = 1,35 \times 10^{-10} \text{ m}$. Există o bună concordanță cu valoarea experimentală. Se calculează momentul legăturii știind că $\delta = \pm 0,10$; $\mu(\text{SH}) = 0,10 \times 1,60 \times 10^{-19} \times 1,35 \times 10^{-10} = 2,16 \times 10^{-30} \approx 2,2 \times 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$. Folosind relația 2-7'' se calculează unghiul de valență, care se scrie pentru $\cos \alpha$: $1 + \cos \alpha = \mu^2(\text{H}_2\text{S})/2\mu^2(\text{HS})$. Cum unghiul este mai mare ca 90° , $\cos \alpha$ este negativ și rezultă $\cos \alpha = 1 - [\mu^2(\text{H}_2\text{S})/2\mu^2(\text{HS})] = 1 - (3,1^2/2 \times 2,2) = 0,034$. Unghiul corespunzător este de $91,95^\circ \approx 92^\circ$.

2-192. Moleculele sînt de tip AB_3E_2 , deci sînt în formă de T (fig. 107). Se însumează vectorial două momente, apoi rezultanta celor două se însumează vectorial cu al treilea. Pentru ClF_3 , $\mu(\text{ClF}_2) = \{2 \times 2,9^2 \times 10^{-60} [1 + \cos(2 \times 86,5)]\}^{1/2} = 0,35 \times 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$. Acest vector se suprapune peste vectorul celei de-a treia legături și se însumează cu acesta: $\mu(\text{ClF}_3) = \mu(\text{ClF}_2) + \mu(\text{ClF}) = (0,35 + 2,9) \times 10^{-30} = 3,25 \times 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$. Pentru BrF_3 se procedează în același mod: $\mu(\text{BrF}_2) = \{2 \times 4,3^2 \times 10^{-60} [1 + \cos(2 \times 86,5)]\}^{1/2} = 0,525 \times 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$ și $\mu(\text{BrF}_3) = (0,52 + 4,3) \times 10^{-30} = 4,82 \times 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$. Se vede că momentul electric al moleculei nu este cu mult mai mare ca momentul electric al fiecărei legături, deoarece, două dintre legături fiind aproape coliniare ($\text{U.V.} = 2 \times 86,5 = 173$), momentul resultant este foarte mic.

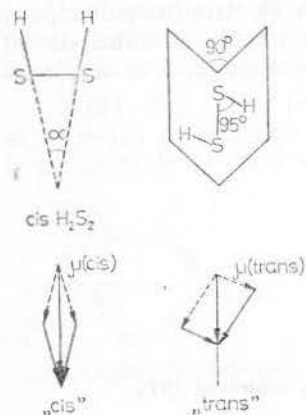


Fig. 168 Momentele electrice ale izomerilor „*cis*” și „*trans*” ai H_2S_2 (ex. 2-193)

2-193. Se calculează $\mu(\text{SH})$ folosind relația 2-7'' scrisă: $\mu(\text{SH}) = [\mu(\text{H}_2\text{S})/2(1 + \cos \alpha)]^{1/2} = [3,1^2 \times 10^{-60}/2(1 - 0,035)]^{1/2} = 2,23 \times 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$; pentru H_2S_2 , în forma „*cis*” (fig. 168) unghiul dintre legături $\alpha = 180 - 2(180 - 95) = 10^\circ$. Momentul electric al formei „*cis*” este: $\mu(\text{H}_2\text{S}_2) = [2(\mu^2(\text{SH})(1 + \cos 10^\circ))]^{1/2} = [2 \times 2,2^2 \times 10^{-60}(1 + 0,985)]^{1/2} = 4,38 \times 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$. Pentru forma „*trans*”, unghiul dintre legături este unghiul diedru, de 90° , iar $\mu(\text{H}_2\text{S}_2) = 2^{1/2} \times 2,2 \times 10^{-30} = 3,11 \times 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$. Pentru a stabili proporția celor două forme se scriu ecuațiile: $4,38X + 3,11Y = 3,90$ și $X + Y = 1$; se rezolvă și se obține $X = 0,62$ și $Y = 0,38$; forma „*cis*” este conținută în proporție de 62% și forma „*trans*” de 38%.

2-194. Vezi fig. 169. Toate moleculele sînt triunghiulare plane, avînd atomul de carbon hibridizat sp^2 . Neglijînd diferențele dintre valorile unghiului de valență α (care influențează relativ puțin), se poate afirma că polaritatea este cu atît mai mare, cu cît electronegativitatea elementului unit cu carbonul este mai mică (respectiv sarcina lui parțială negativă mai mică). Polaritatea cea mai mare o are aldehida formică, la care momentele tuturor legăturilor au același sens. Se poate stabili, cu aproximație, următorul șir descrescător al polarităților: $\text{H}_2\text{CO} > > (\text{CH}_3)_2\text{CO} \gg \text{Br}_2\text{CO} > \text{COCl}_2 > \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \approx \text{H}_2\text{CO}_3 > \text{COF}_2$.

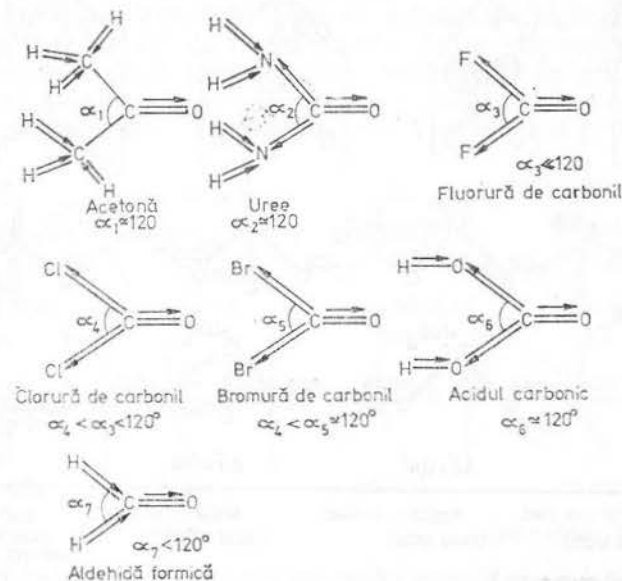


Fig. 169 Molecule de tip AB_3 ale carbonului (ex. 2-194)

2-195. Se calculează sarcinile parțiale ale atomilor în oxoacizii clorului și în oxoanionii corespunzători și se compară asimetria celor două specii moleculare, pentru fiecare număr de oxidare a clorului. Deși se formează pe lângă legăturile simple (σ) și legături multiple (π), contribuția lor la deplasarea electronilor este greu de apreciat. De asemenea este greu de apreciat contribuția perechilor de electroni neparticipanți. Aprecierile sînt numai calitative, ele evidențiind numai tendința pe care o are variația tăriei acidului. Pentru legătura Cl—O, $\bar{X}_O - \bar{X}_{Cl} = 0,5$; $i = 6\%$ și $\delta = \pm 0,06$. Pentru legătura H—O, $\bar{X}_O - \bar{X}_H = 1,4$; $i = 39\%$; $\delta = \pm 0,39$. În fig. 170 se reprezintă moleculele oxoacizilor clorului. Sarcinile parțiale au fost calculate prin metoda dată în exercițiile din acest paragraf, de exemplu 2-143. Se vede că în oxoacizi există în toate cazurile o încărcare inegală a atomilor cu sarcini electrice parțiale, ceea ce reflectă neomogenitatea distribuției electronilor exteriori ai atomilor componenți. Aceasta imprimă instabilitate acidului în raport cu formele sale de existență în care norul electronic este distribuit mai simetric. Oxoanionii (radicalii acizi) reprezintă ase-

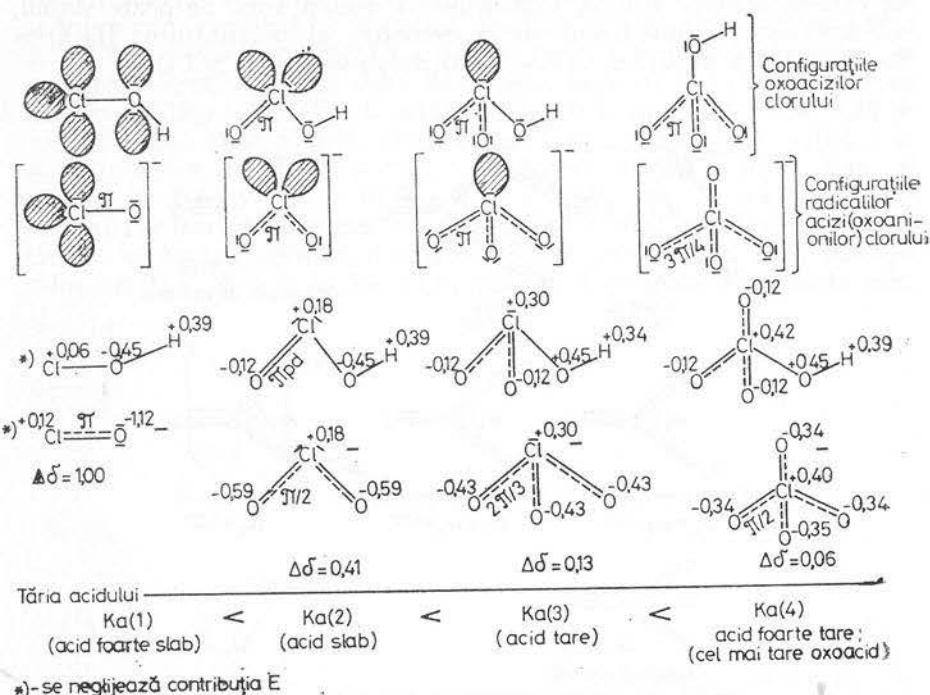


Fig. 170 Oxoacizii și oxoanionii (radicalii acizi) ai Cl (ex. 2-195)

menea forme, în care distribuția sarcinilor este mult mai omogenă, adică atomii sînt polarizați mai slab și diferența dintre sarcinile lor parțiale este mai mică. Astfel, tendința unui acid de a se ioniza, pentru a trece în structura oxoanionului său (adică tăria acidului), este cu atât mai puternică, cu cît atomii componenți ai acidului sînt polarizați mai puternic, adică diferența dintre sarcinile lor parțiale este mai mare, sau cu cît atomii componenți ai radicalului acid sînt mai slab polarizați, adică diferența dintre sarcinile parțiale ale atomilor componenți este mai mică. Din fig. 170 se vede că, pentru HClO, ionizarea duce la o situație mai nefavorabilă, deci este un acid foarte slab. La ceilalți oxoacizi, HClO₂ și HClO₃, prin ionizare se dobîndește o structură din ce în ce mai simetrică, deci tendința de ionizare crește. Pentru HClO₄ prin ionizare se obține aproape o egalare a sarcinilor parțiale ale Cl și O (în valoare absolută), astfel încît HClO₄ este un acid foarte puternic. Datele experimentale confirmă această variație. Constantele de aciditate ale celor patru acizi sînt: HClO (5×10^{-8}), HClO₂ ($1,1 \times 10^{-2}$), HClO₃ (~ 10) și HClO₄ ($\sim 10^{11}$).

2-196. a) Se calculează sarcinile electrice parțiale pentru o legătură simplă, folosind valorile coeficienților de electronegativitate: $\bar{X}_O - \bar{X}_{Si} = 1,7$; $i = 52\%$; $\delta = \pm 0,52$ și $\bar{X}_O - \bar{X}_H = 1,4$; $i = 39\%$ și $\delta = \pm 0,39$. La fel se procedează și pentru celelalte legături din oxoacizii perioadei a treia. Pentru P—O, $\delta = \pm 0,39$; pentru S—O, $\delta = \pm 0,22$, pentru Cl—O, $\delta = \pm 0,06$. Se vede că polaritatea legăturii (simple) E—O scade în perioadă (scade diferența dintre electronegativitățile E și O). Aceasta duce la creșterea tăriei acidului. **b)** În grupă, polaritatea legăturii E—O crește pe măsură ce electronegativitatea elementului scade, determinînd scăderea tăriei acidului. Vezi fig. 170 și fig. 171.

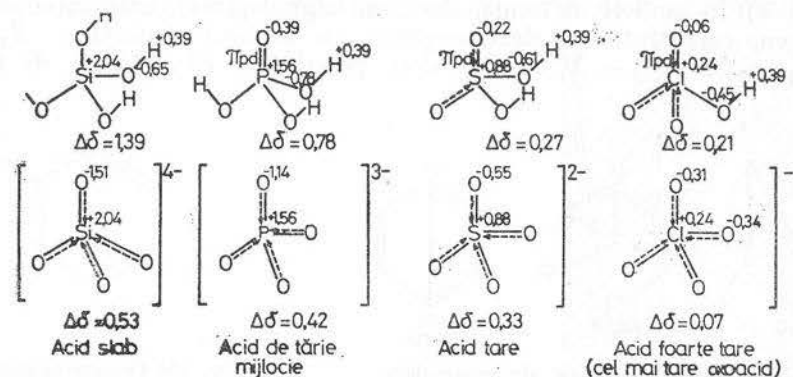


Fig. 171 Variația tăriei oxoacizilor elementelor perioadei a treia (ex. 2-196)

2-197. I) Polaritatea alcoolilor și fenolilor este determinată de polaritatea radicalului hidroxil (dacă nu mai există alte grupări funcționale). Exemplele date sînt monoalcooli sau monofenoli, a căror polaritate este determinată de momentul de dipol al unei singure legături O—H. **II)** Folosind relația 2-7'' se calculează momentul electric al legăturii OH: $\mu(\text{OH}) = [\mu^2(\text{H}_2\text{O})/2(1 + \cos 104,5^\circ)]^{1/2} = [6,10^2 \times 10^{-60}/2(1 - 0,25)]^{1/2} = 5,00 \times 10^{-30} \text{ C.m.}$ Este o valoare apropiată, dar ceva mai mică decît în cazul alcoolilor, ceea ce se datorește configurației moleculei de apă, care diferă de cea a alcoolilor.

2-198. În fig. 172 se reprezintă cei trei izomeri ai diclorbenzenului. La valoarea momentului electric contribuie practic numai legăturile C—Cl. Prin urmare, momentul electric al derivatului *orto*, calculat cu ajutorul relației 1-7'', este: $\mu(\text{orto}) = [(5,17 \times 10^{-30})^2(1 + 0,5)]^{1/2} = 6,33 \times 10^{-30} \text{ C.m.}$, unghiul dintre vectori fiind de 60° . Pentru *m*-diclorbenzen, $\mu(\text{meta}) = [(5,17 \times 10^{-30})^2(1 - 0,5)]^{1/2} = 3,66 \times 10^{-30} \text{ C.m.}$ Pentru derivatul *para*, $\mu(\text{para}) = 0$.

2-199. Momentul electric al derivaților *para* este zero, dacă substituenții sînt identici și dacă poziția lor reciprocă determină anularea reciprocă a momentelor electrice ale legăturilor, adică dacă au o poziție simetrică. În cazul hidrochinonei, polaritatea este determinată de poziția celor două legături O—H, care nu este simetrică (vezi fig. 173).

2-200. a) CO_2 , BeCl_2 ; b) HCN , ClCN ; c) Nu există; d) H_2O ; SO_2 , O_3 ; e) XeF_4 ; f) $\text{K}[\text{ICl}_4]$, $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$; g) Nu există; h) IF_3 , ICl_3 , ClF_3 .

2-201. a) Molecula borazolului este tot nepolară fiind centrosimetrică (vezi fig. 100). b) Fosfina este foarte slab polară deoarece $\bar{X}_\text{P} - \bar{X}_\text{H} = 0$ și legăturile se realizează cu O.A. nehibridizați. Polaritatea este determinată în principal de perechea electronilor neparticipanți. c) În ambele molecule, electronii sînt deplasați către atomii de halogen, care sînt mai electronegativi ca fosforul. Diferența: $\bar{X}_\text{F} - \bar{X}_\text{P} = 1,9$; $\bar{X}_\text{Cl} - \bar{X}_\text{P} = 0,9$; deci polaritatea $\text{PF}_3 > \text{PCl}_3$. d) Din

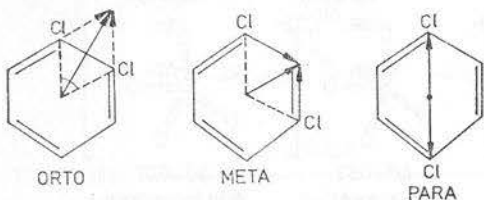


Fig. 172 Momentele electrice ale moleculelor de *o*-, *m*- și *p*-diclorbenzen (ex. 2-198)

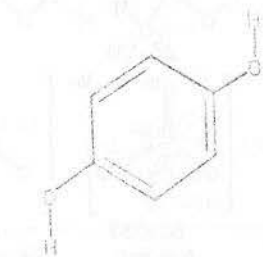


Fig. 173 Orientarea radicalilor OH în molecula de hidrochinonă (ex. 2-199)

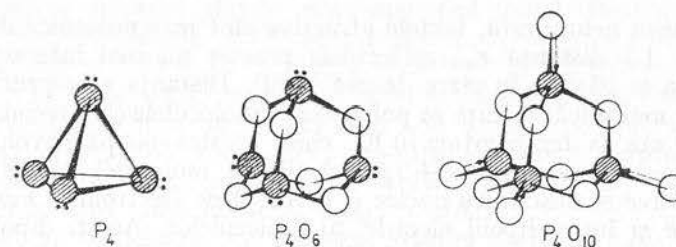


Fig. 174 Configurațiile moleculelor P_4 , P_4O_6 și P_4O_{10} (ex. 2-201)

fig. 174 rezultă că în decaoxidul de tetrafosfor este o coordinație tetraedrică simetrică, deci molecula este nepolară. Trioxidul de P are perechi E, dar așezarea lor este centrosimetrică, deci molecula este și ea nepolară. e) $\text{Fe}(\text{CO})_5$ este de tipul AB_5 — bipiramidă pentagonală și $\text{Ni}(\text{CO})_4$ este de tipul AB_4 — tetraedrică, ambele au configurația centrosimetrică și sînt nepolare. f) În PbO , $\bar{X}_\text{O} - \bar{X}_\text{Pb} = 1,7$; $i = 51\%$, este o substanță preponderent ionică, formează o rețea de tip ionic. g) Da, ambele sînt substanțe moleculare, au configurație octaedrică și sînt nepolare.

I. Legături intermoleculare prin interacțiuni de polarizație van der Waals (forțe de coeziune). Fenomene de polarizație mutuală

2-202. a) Vezi fig. 175. Distanța r_e reprezintă distanța de echilibru pentru care forțele atractive și repulsive sînt egale. În porțiunea hașurată a diagramei, forțele repulsive sînt mai mari decît cele atractive.

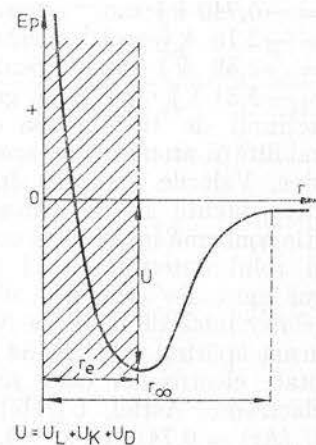


Fig. 175 Diagrama variației energiei la formarea legăturilor prin forțe de coeziune van der Waals (se neglijează interacțiunile repulsive) (ex. 2-202)

În porțiunea nehașurată, forțele atractive sînt mai puternice decît cele repulsive. La distanța r_∞ , moleculele practic nu mai interacționează (substanța se găsește în stare de gaz ideal). Distanța r_m reprezintă distanța cea mai mică, la care se pot apropia moleculele (la presiune infinit de mare, sau la temperatura 0 K, cînd acestea ocupă covolumul lor (covolum = volum propriu + spațiul dintre molecule)). b) Interacțiunile atractive se nasc între nuclee și învelișul de electroni al moleculelor învecinate și între dipolii electrici ai moleculelor. Acești dipoli pot fi permanenți, induși și instantanei. Dipolii se atrag cu intensitate diferită. În toate cazurile, energia de interacțiune (U) variază invers proporțional cu distanța internucleară la puterea a șasea (2-8), iar forța de atracție (F) cu distanța la puterea a șaptea. Interacțiunile repulsive se nasc între electronii din învelișul exterior al moleculelor, care pe măsură ce moleculele se apropie, se resping din ce în ce mai puternic. De asemenea, în cazul unor molecule avînd nucleele puternic dezecranate (de exemplu molecula de H_2 sau a hidrurilor elementelor puternic electronegative HF , H_2O) se resping și nucleele. Forțele repulsive acționează la distanță și mai mică decît cele atractive și scad mai rapid, fiind invers proporționale cu distanța la puterea a douăsprezecea (2-8'). c) $U = -(A' + A'' + A''')/r^6 = -A/r^6$. Pentru $r_1 = 2r$, $U_1 = -A/(2r)^6 = -A/64r$. Pentru $r_2 = 3r$, $U_2 = -A/(3r)^6 = -A/729r$ și pentru $r_3 = 10r$, $U_3 = -A/10^6r$; $U_1 : U_2 : U_3 = 15\,600:1370:1$.

2-203. Se calculează U_L cu ajutorul relației 2-13'. Pentru He $U_L = -3 \times 0,20^2 \times 10^{-60} \times 55,3 \times 6,023 \times 10^{23} \times 1,602 \times 10^{-19} \times 10^{-3}/4 \times 2,6^6 \times 10^{-60} = -0,52 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Se poate calcula un coeficient C , cuprinzînd constantele: $C = 3 \times 6,026 \times 10^{23} \times 1,602 \times 10^{-19} \times 10^{-3}/4 = 72,366$. Pentru Ne, $U_L = 72,366 \times 0,39^2 \times 49/3,0^6 = -0,740 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; pentru Ar, $U_L = -72,366 \times 1,63^2 \times 34,2/3,8^6 = -2,18 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Pentru Kr, $U_L = -72,366 \times 2,46^2 \times 31,4/4,1^6 = -2,89 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; pentru Xe, $U_L = -72,366 \times 4,00^2 \times 29,0/4,3^6 = -5,31 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. În grupă, pe măsură ce Z și r_a cresc, energia interacțiunii de tip London crește, fiind determinată de creșterea polarizabilității atomilor. În aceste calcule nu s-a ținut seama de forțele repulsive. Valorile obținute sînt aproximative, datorită mai ales aproximărilor făcute la determinarea distanței intermoleculare de echilibru. Ele confirmă însă sensul crescător de la He la Xe al acestor valori, precum și rolul determinant al polarizabilității moleculelor monoatomice de gaz inert. De asemenea, se vede că această creștere este inegală, ea fiind relativ mică de la He la Ne și crește brusc de la Ne la Ar, la acesta din urmă apărînd orbitalii $3d$ liberi în stratul de valență, care oferă posibilitate electronilor de a se deplasa în momentul deformării învelișului electronic. Astfel, $U_L(\text{He}) : U_L(\text{Ne}) = 0,52 : 0,74 \approx 1:1,4$, iar $U_L(\text{Ne}) : U_L(\text{Ar}) = 0,74:2,18 \approx 1:3$.

2-204. Fiind cazul unor aproximări în vederea interpretării semicantitative, se folosesc datele din exercițiul 2-203. Pentru sistemul Ar—Xe, folosind relația 2-13" se calculează $U_L = -3 \times 1,63 \times 4,00 \times 34,2 \times 29,0 \times 1,60 \times 10^{-19} \times 6,02 \times 10^{-23} \times 10^{-3}/2(1,90 + 2,15)^6 \times (34,2 + 29,0) = -3,35 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Pentru sistemul Kr—Xe, $U_L = -3 \times 2,46 \times 4,00 \times 31,3 \times 29,0 \times 1,60 \times 10^{-19} \times 6,02 \times 10^{-23} \times 10^{-3}/2(2,05 + 2,15)^6(31,4 + 29,0) = -3,90 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Kriptonul se dizolvă ceva mai ușor în xenon decît argonul, energia de interacțiune London fiind mai mare deoarece $\alpha(\text{Kr}) > \alpha(\text{Ar})$.

2-205. Se calculează, cu ajutorul relației (2-13"), valoarea interacțiunii de dispersie (London) pentru fiecare moleculă. Valoarea lui X se calculează cu relația $X = 2,25 E_i$ (2-13). Pentru F_2 , $U_L = -3 \times 1,16^2 \times 10^{-60} \times 11 \times 2,25 \times 6,02 \times 10^{23} \times 1,60 \times 10^{-19} \times 10^{-3}/4(2,70)^6 \times 10^{-60} \approx -6,21 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Calculînd valorile constantelor se obține $C = 162,5$. Pentru Cl_2 , $U_L = -162,5 \times 4,6^2 \times 11,5/(3,60)^6 \approx -18,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Pentru Br_2 , $U_L = -162,5 \times 6,9^2 \times 10,5/(3,80)^6 \approx -27,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Pentru I_2 , $U_L = -162,5 \times 11^2 \times 9,3/(4,3)^6 \approx -28,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Ca și în cazul moleculelor monoatomice ale gazelor inerte, și în cazul moleculelor diatomice de halogeni, energia interacțiunii London crește paralel cu polarizabilitatea medie a moleculelor. Această creștere influențează variația tuturor proprietăților care depind de interacțiunile dintre molecule. În cazul analizat, de la F_2 la I_2 , paralel cu creșterea lui $\bar{\alpha}$, polarizabilitatea medie a moleculelor, cresc temperaturile și entalpiile de topire, temperaturile de fierbere și entalpiile de vaporizare la punctul de fierbere, temperaturile critice, solubilitatea în solvenți nepolari (vezi tabelul 22). Sensul săgeții indică creșterea.

Variația proprietăților fizice ale halogenilor
(exercițiul 2-205)

Tabelul 22

Molecula	Sensul crescător	F_2	Cl_2	Br_2	I_2
Raza atomului, $r_a(m \times 10^{-10})$	---	0,72	0,99	1,14	1,33
Polarizabilitatea medie a moleculelor $\bar{\alpha} (m^3 \times 10^{-30})$	---	1,16	4,60	6,90	11,0
Energia interacțiunii van der Waals (de dispersie) $U_L(kJ \cdot mol^{-1})$, vezi exercițiul 2-205	---	7	20,6	30,8	33
Temperatura de topire, $P_t(^{\circ}C)$	---	-223	-102,4	-7,3	+113,7
Entalpia de topire, $\Delta H_{top}^0(kJ \cdot mol^{-1})$	---	0,255	3,22	5,27	7,83
Temperatura de fierbere, $P_f(^{\circ}C)$	---	-187,9	-34	+58,8	+184,5
Entalpia de vaporizare la temperatura de fierbere, $\Delta H_{vap}^0(kJ \cdot mol^{-1})$	---	3,16	10,2	15,0	21,8
Temperatura critică, $T_{cr}(^{\circ}C)$	---				

2-206. Se însumează polarizabilitățile medii ale legăturilor. Pentru HCN, $\bar{\alpha}_1 = (0,40 + 1,42 + 0,83) \times 10^{-30} = 2,65 \times 10^{-30} \text{ m}^3$. Pentru ClCN₂, $\bar{\alpha}_2 = (2,30 + 1,42 + 0,83) \times 10^{-30} = 4,55 \times 10^{-30} \text{ m}^3$. Pentru BrCN, $\bar{\alpha}_3 = 4,70 \times 10^{-30} \text{ m}^3$. Pentru ICN, $\bar{\alpha}_4 = 6,75 \times 10^{-30} \text{ m}^3$. Pe măsură ce dimensiunea moleculelor crește, datorită creșterii razei atomice a componentilor, polarizabilitatea medie a moleculelor crește. Această creștere determină la rândul ei valori din ce în ce mai mari ale forțelor de interacțiune London și în consecință, valori din ce în ce mai mari ale constantelor fizice (P , ΔH , P_f , ΔH_f , T_{cr} , a solubilității etc.).

2-207. Metanul solid cristalizează într-o rețea moleculară nepolară, în care moleculele sînt unite prin forțe van der Waals de dispersie (London), slabe. În diamant, carbonul formează o rețea atomică, în care atomii distribuiți uniform în rețea (tetraedric) sînt uniți prin legături covalente nepolare, care sînt de cca 50 ori mai puternice ca forțele de dispersie și nu depind de polarizabilitatea atomilor.

2-208. a) Se calculează polarizabilitatea medie a moleculei, cu metoda dată în exercițiul 2-206, fiind date polarizabilitățile medii ale legăturilor: $\bar{\alpha} = 2,65 \times 10^{-30} \text{ m}^3$, valoare care concordă satisfăcător cu cea obținută prin măsurători directe și care este de $2,58 \times 10^{-30} \text{ m}^3$. Energia interacțiunii de dispersie (London) se calculează cu ajutorul relației 1-13'', $U_L = -3 \times 2,65^2 \times 10^{-60} \times (15 + 0,6 \times 15) \times 1,60 \times 10^{-19} \times 6,02 \times 10^{23} \times 10^{-3}/4 \times 2,6^6 \times 10^{-60} = -39,41 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Pentru calcularea celorlalte interacțiuni este necesară cunoașterea momentului electric al moleculei. Calcularea acestuia prin metoda lui Pauling este dificilă, deoarece o contribuție apreciabilă la valoarea momentului electric o are asocierea moleculelor prin legături de hidrogen, pentru care fapt stabilirea procentului de caracter ionic nu se poate face cu destulă exactitate. Din datele problemei și considerînd că legătura de hidrogen poate fi interpretată ca și legătura simplă (σ), se poate calcula prin metoda din M.L.V. momentului electric al moleculei, astfel: $\bar{X}_C - \bar{X}_H = 0,4$, $i = 4\%$, $\delta = \pm 0,04$; $\bar{X}_N - \bar{X}_C = 0,5$, $i = 6\%$, $\delta = \pm 0,06$; $\bar{X}_N - \bar{X}_H = 0,9$, $i = 19\%$, $\delta = \pm 0,19$. Deplasarea electronilor în moleculele de HCN este următoarea: $\text{N}^{-0,19} \text{---H}^{+0,04} \text{---C}^{+0,14} \equiv \text{N}^{-0,18} \text{...H}^{+0,19}$

(--- legături de hidrogen); $\mu = (0,04 \times 1,07 + 0,18 \times 1,15 + 0,19 \times 1,53) \times 10^{-10} \times 1,60 \times 10^{-19} = 8,65 \times 10^{-30} \text{ C.m}$. Aceasta coincide satisfăcător cu valoarea medie obținută prin determinări experimentale directe și care oscilează între valorile limită de $(7,00 \text{ și } 9,60) \times 10^{-30} \text{ C.m}$. Cu ajutorul relației 2-12 se calculează energia interacțiunii de inducție (Debye): $U_D = -2,65 \times 10^{-30} \times 8,65^2 \times 10^{-60} \times 6,02 \times 10^{23} \times 10^{-3}/2 \times 3,14 \times 8,85 \times 10^{-12} \times 2,6^6 \times 10^{-60} = -6,95 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Cu ajutorul relației 2-11' se calculează interacțiunile de orientare Keesom: $U_K = -8,65^4 \times 10^{-120} \times 6,02 \times 10^{23} \times 10^{-3}/6 \times 4^2 \times 3,14^2 \times 8,85^2 \times$

$\times 10^{-24} \times 1,38 \times 10^{-23} \times 298 \times 2,6^6 \times 10^{-60} = -35,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. $U = U_L + U_D + U_K + U_H = -(39,4 + 6,95 + 35,8 + 20) = -102,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Valoarea este exagerat de mare, deoarece nu s-a ținut seama de energia repulsivă, care în unele situații reprezintă chiar peste o jumătate din valoarea forțelor atractive. În cazul dat, se cere însă stabilirea unui raport între contribuția interacțiunilor London, Keesom și Debye, ceea ce se poate realiza cu datele calculului. b) Astfel, $\Sigma U_L + U_D + U_K = -82,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. $\% U_L = 47,9\%$; $\% U_D = 8,45\%$; $\% U_K = 43,65\%$. Se vede că atît forțele de dispersie (London), care depind de polarizabilitate, cît și cele de inducție, care depind și de momentul de dipol electric, au o pondere mare, moleculele fiind puternic polare.

2-209. Fiind cazul unor sarcini punctiforme, $U_L = 0$ și $U_D = 0$, deoarece $\alpha = 0$. $U_K = -(1,60 \times 10^{-19} \times 0,8 \times 10^{-10})^2/6 \times 3,14^2 \times 8,85^2 \times 10^{-12} \times 1,38 \times 10^{-23} \times 298 \times (3 \times 10^{-10})^6 = 1,93 \times 10^{-18} \text{ J} = 12,06 \text{ eV}$.

2-210. Polarizabilitatea medie se calculează cu ajutorul relației 2-10'. Refracțiile moleculare (R_M) se calculează prin însumarea refracțiilor atomice (R_A); $R_M = \Sigma R_A$. Pentru HCN, $R_M = (1,100 + 2,418 + 3,118) \times 10^{-3} = 6,636 \times 10^{-3} \approx 6,64 \times 10^{-3}$; $\bar{\alpha} = 3 \times 6,64 \times 10^{-3}/4 \times 3,14 \times 6,02 \times 10^{23} = 2,63 \times 10^{-30} \text{ m}^3$. Pentru ClCN, $R_M = (5,967 + 2,418 + 3,118) \times 10^{-3} = 11,503 \times 10^{-3} \approx 11,5 \times 10^{-3}$; $\bar{\alpha} = 3 \times 11,5 \times 10^{-3}/4 \times 3,14 \times 6,02 \times 10^{23} = 4,56 \times 10^{-30} \text{ m}^3$. Pentru BrCN, $R_M = 14,401 \times 10^{-3} \approx 14,4 \times 10^{-3}$; $\bar{\alpha} = 3 \times 14,4 \times 10^{-3}/4 \times 3,14 \times 6,02 \times 10^{23} = 5,71 \times 10^{-30} \text{ m}^3$. Pentru ICN, $R_M = 19,436 \times 10^{-3} \approx 19,4 \times 10^{-3}$; $\bar{\alpha} = 7,70 \times 10^{-30} \text{ m}^3$. Aceste valori coincid satisfăcător cu cele determinate prin însumarea polarizabilităților legăturilor (exercițiul 2-206). Abaterea este de aproximativ 14% față de media celor două valori.

2-211. Se calculează ca în exercițiul 2-208. Rezultatul este cuprins în tabelul 23. Se vede că ponderea cea mai mare în valoarea interacțiunii totale revine interacțiunilor de dispersie (London) sau interacțiunilor de schimb cuantic cum se mai numesc ele. De asemenea se vede că variația valorii interacțiunilor este determinată de variația lui U_L . Aceasta, crescînd paralel cu polarizabilitatea medie, $\bar{\alpha}$, determină creșterea interacțiunii globale dintre molecule, cu toate că paralel descresc interacțiunile de orientare și de inducție determinate de descrescerea lui μ . Acestea din urmă au o influență secundară, fiind slabe. Aceste constatări sînt general valabile pentru clase de combinații moleculare analoage.

2-212. Considerînd că la punctul de fierbere căldura absorbită se consumă pentru desfacerea legăturilor intermoleculare van der Waals, se poate considera că $U \approx \Delta H$ din relația lui Trouton 2-14. Variația temperaturii de fierbere a hidracizilor se determină cu ajutorul relației

Valoarea interacțiunilor U_L , U_K și U_D la hidracizii halogenilor (exercițiul 2-211)

Nr. crt.	Formula	Sensul crescător (HCl HBr HI)	HCl	HBr	HI
1	Polarizabilitatea $\alpha(\text{m}^3 \times 10^{-30})$	---→	(0,40 + 2,30) = 2,70	(0,40 + 3,45) = 3,85	(0,40 + 5,50) = 5,90
2	Momentul electric $\mu(\text{C} \cdot \text{m} \times 10^{-30})$	←---	3,86	2,70	1,02
3	$X = 2,25 E_t(\text{eV})$	←---	28,8	26,1	23,4
4	$r(\text{m} \times 10^{-10})$	---→	3,13	3,35	3,68
5	$U_L = -3 \times 10^{-3} \alpha^2 X e N / 4 \pi^2 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ (2-13')	---→	-16,14	-19,78	-23,70
6	$U_R = -U_L / 10$	---→	+ 1,61	+ 1,98	+ 2,37
7	$U_D = -10^{-3} \alpha \mu^2 N / 2 \pi \epsilon_0^2 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ (2-12)	←---	- 0,46	- 0,21	0,02
8	$U_K = \mu^4 N / 64 \pi^2 \epsilon_0^2 k T^2 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ (2-11)	←---	- 0,439	- 0,074	$5,05 \times 10^{-5} \approx 0$
9	$U_{\text{total}} = U_L + U_D + U_K - U_R$	---→	-15,43	-18,08	-21,35
10	Contribuția interacțiunii $U_L(\%)$ din relația 100 U_L/U' (unde $U' = U + U_R$)	---→	90,55	98,58	99,92
11	Contribuția interacțiunii $U_D(\%)$	←---	2,70	1,05	0,08
12	Contribuția interacțiunii $U_K(\%)$	←---	2,57	0,37	-

2-14, scrisă pentru $T = \Delta H / 90,2$ (unde ΔH în $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$). Se compară cu valorile experimentale date în paranteză. Pentru HCl, $T = 15\,430 / 90,2 = 171,4\text{K} = 171,0 - 273 = -101,9^\circ\text{C}$ ($-84,5^\circ\text{C}$). Pentru HBr, $T = 18\,080 / 90,2 = 200,4\text{K} = 200,4 - 273 = -72,6^\circ\text{C}$ ($-66,8^\circ\text{C}$). Pentru HI, $T = 21\,350 / 90,2 = 236,6\text{K} = -36,3^\circ\text{C}$ ($-35,4^\circ\text{C}$). Valorile calculate concordă satisfăcător cu cele experimentale.

2-213. Presupunând că CO_2 este o substanță preponderent ionică se obține pentru refracția moleculară valoarea $R_M = (0,0034 + 2 \times 9,88) \times 10^{-3} = 19,76 \times 10^{-3} \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. Considerînd CO_2 ca pe o substanță moleculară se obține pentru R_M valoarea $2 \times 3,42 \times 10^{-3} = 6,84 \times 10^{-3} \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. Se vede că în ipoteza structurii preponderent ionice, R_M depășește cca de trei ori valoarea experimentală, pe cînd în ipoteza structurii moleculare, valoarea R_M calculată concordă satisfăcător cu cea determinată experimental. De aici rezultă concluzia că CO_2 are o structură moleculară.

2-214. CO_2 , SF_6 , BeCl_2 , CCl_4 . Aceste configurații sînt centrosimetrice, deci nepolare.

2-215. Nici una, deoarece nu există specii moleculare care să nu se atragă reciproc prin forțe de dispersie.

2-216. Pot forma cu ușurință soluții moleculare: b, e, i, k, m, n, p, r.

2-217. Pentru ca o substanță nepolară să se dizolve într-o altă substanță nepolară trebuie ca interacțiunile dintre dipolii instantanei ai solutului și ai solventului să fie mai puternice ca interacțiunile dintre dipolii instantanei din solutul pur și din solventul pur. De asemenea, solubilitatea este cu atît mai mare cu cît legăturile dintre moleculele de solvent și solut sînt mai puternice decît legăturile intermoleculare în solutul și solventul pur. Pentru a stabili în care dintre cei doi solvenți se dizolvă mai ușor sulful, se determină tăria interacțiunilor dintre moleculele S_8 și CS_2 pe de o parte și S_8 și CCl_4 pe de altă parte și se compară. Interacțiunile mai puternice indică solubilitatea mai mare. Pentru sistemul $\text{S}_8 - \text{CS}_2$ se calculează $\bar{\alpha}(\text{S}) = (8 \times 3,00) \times 10^{-30} = 24 \times 10^{-30} \text{m}^3$ și $\bar{\alpha}(\text{CS}_2) = (1,38 \times 2 \times 3,14) \times 10^{-30} = 7,66 \times 10^{-30} \text{m}^3$, precum și $X(\text{S}) = 9 + 0,6 \times 9 = 14,4\text{ eV}$ și $X(\text{CS}_2) = 10,08 \times 0,6 \times 10,08 = 16,13\text{ eV}$. Distanța intermoleculară r se ia ca medie aritmetică: $r = [(3,5 + 3,8) / 2] \times 10^{-10} = 3,65 \times 10^{-10} \text{m}$. $U_L = -3 \times 24 \times 7,66 \times 10^{-60} \times 14,4 \times 16,13 \times 1,60 \times 10^{-19} \times 6,02 \times 10^{23} \times 10^{-3} / 2 \times (14,4 + 16,13) \times 3,65^6 \times 10^{-60} = -85,46 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Pentru sistemul $\text{S}_8 - \text{CCl}_4$, $\bar{\alpha}(\text{CCl}_4) = 4 \times (3 \times 6,57 \times 10^{-6} / 4 \times 3,14 \times 6,02 \times 10^{23}) = 10,42 \times 10^{-30} \text{m}^3$, $X(\text{CCl}_4) = 11,0 + 0,6 \times 11,0 = 17,6\text{ eV}$, distanța intermoleculară medie: $[(3,6 + 3,8) / 2] \times 10^{-10} = 3,7 \times 10^{-10} \text{m}$ și $U_L = -3 \times 10,42 \times 7,66 \times 10^{-60} \times 14,4 \times 17,6 \times 1,60 \times 10^{-19} \times 6,02 \times 10^{23} \times 10^{-3} / 2 \times (14,4 + 17,6) \times 3,7^6 \times 10^{-60} = -35,59 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

S-au neglijat interacțiunile repulsive. Energia interacțiunii dintre dipolii instantanei în sistemul $S_8 - CS_2$ este de două ori și jumătate mai mare decât în sistemul $S_8 - CCl_4$. Sulfurul este mult mai solubil în CS_2 . Această concluzie este în concordanță cu datele experimentale. Problema cea mai dificilă constă în stabilirea distanței intermoleculare.

2-218. Se calculează forțele de coeziune din sulf, sulfură de carbon și cele care se stabilesc între moleculele de S_8 și H_2O . În S_8 și CS_2 interacțiunea dintre molecule este de tip London. Cu datele exercițiului 2-217 se calculează $U_L(CS_2) = -37,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Cu metoda dată în exercițiul 2-208 se determină energia interacțiunii dintre moleculele de apă, prin forțe de coeziune și legături de hidrogen ($U_L + U_D + U_K + U_H$), care este de $-55,58 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Considerând inclusiv interacțiunile repulsive, $U_L(CS_2) = -18,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ și $U(H_2O) = -41,79 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Se calculează energia interacțiunii de dispersie dintre moleculele de CS_2 și H_2O , care sînt singurele interacțiuni posibile, deoarece CS_2 este nepolar. Pentru calcul se cer cunoscute $\bar{\alpha}(CS_2) = 7,66 \times 10^{-30} \text{ m}^3$ și $\bar{\alpha}(H_2O) = (2 \times 0,4 + 0,69) \times 10^{-30} = 1,49 \times 10^{-30} \text{ m}^3$; $U_L = -3 \times 7,66 \times 10^{-30} \times 1,49 \times 10^{-30} \times 10 \times 2,25 \times 10^3 \times 16,1 \times 1,60 \times 10^{-19} \times 6,02 \times 10^{23} \times 10^{-3}/2 \times (22,5 + 16,1) \times 3^6 \times 10^{-60} = -21,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ sau $10,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, dacă se iau în considerație și interacțiunile repulsive. Se vede că energia cu care interacționează între ele moleculele de CS_2 este ceva mai mare, iar pentru H_2O este de cinci ori mai mare, decât energia cu care interacționează între ele moleculele de CS_2 și H_2O . De aceea, practic, CS_2 nu se dizolvă în H_2O . Valorile absolute ale energiilor de interacțiune calculate sînt aproximative, deoarece s-au neglijat interacțiunile atractive de la distanțe mai mari și de asemenea valorile lui X și r sînt stabilite cu o aproximație mare. Aceasta se referă și la rezultatele din exercițiile anterioare. Valorile calculate servesc însă în mod satisfăcător pentru aprecieri calitative și semicantitative.

2-219. Pentru a face interpretarea prin comparație sînt convenabile valorile energiilor de interacțiune van der Waals. Cele două substanțe elementare, oxigenul și sulfurul, fiind nepolare, moleculele interacționează prin forțe de dispersie. Pentru oxigen, $U_L = -3 \times 2^2 \times 0,85^2 \times 10^{-60} \times 12 \times 2,25 \times 1,60 \times 10^{-19} \times 6,02 \times 10^{23} \times 10^{-3}/4 \times 3,0^6 \times 10^{-60} = -7,72 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Pentru sulf, $U_L = -3 \times (8 \times 3,0)^2 \times 10^{-60} \times 10 \times 2,25 \times 1,6 \times 10^{-19} \times 6,02 \times 10^{23} \times 10^{-3}/4 \times 3,8^6 \times 10^{-60} = -310,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Se vede că interacțiunea dintre două molecule de S_8 este de peste patruzeci de ori mai puternică decât interacțiunea dintre două molecule O_2 , deoarece polarizabilitatea moleculei S_8 este de aproximativ paisprezece ori mai mare decât a moleculei O_2 , dat fiind că raza S este aproape de două ori mai mare decât a O . În plus, atomul S are $O.A.$ $3d$ liberi, și molecula S_8 are atomicitatea de patru ori mai mare și o formă

inelară, extinsă în spațiu, acești factori mărind polarizabilitatea moleculei de S_8 față de cea a O_2 . Cu cît α este mai mare, U_L este și ea mai mare, ceea ce determină valori mai mari pentru punctele de topire și de fierbere. Valorile absolute ale U_L obținute prin calcul nu pot fi luate în considerație pentru calculele precise, deoarece s-au făcut o serie de aproximații: nu s-a ținut seama de forțele repulsive, s-a calculat numai pentru două molecule neglijînd interacțiunile cu alți vecini și, de asemenea, r , distanțele intermoleculare adoptate, sînt aproximative. Valorile calculate permit însă formularea răspunsului, pentru întrebarea din enunț.

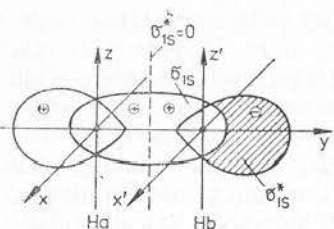
2-220. Răspuns corect: I—d; II—a; III—c; IV—a; V—a; VI—c; VII—c; VIII—a; IX—b.

2-221. Polarizabilitatea medie a moleculelor crește astfel: a) $O_2 < S_8 < Se_8$; b) $NH_3 < PH_3 < AsH_3 < SbH_3 < BiH_3$; c) $NBr_3 < PBr_3 < AsBr_3 < SbBr_3 < BiBr_3$; d) $HClO_3 < HBrO_3 < HIO_3$; e) $HF < H_2O < CH_4$; f) $F_2 < O_2 < N_2$, fiind determinată de raza atomilor și de lungimea legăturilor covalente.

2-222. Se calculează energia interacțiunii intermoleculare prin forțe de dispersie (relația 2-13"). Pentru CO_2 , $U_L = -3 \times 3,12^2 \times 10^{-60} \times 29 \times 1,60 \times 10^{-19} \times 6,02 \times 10^{23} \times 10^{-3}/4 \times 2 \times 2,9^6 \times 10^{-60} = -17,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Cu ajutorul relației 2-14 se calculează temperatura de fierbere: $T = 17 \text{ } 100/90,2 = 189,6 \text{ K}$; $t = -83,4^\circ\text{C}$. Această valoare concordă bine cu cea experimentală ($-78,5^\circ\text{C}$). Pentru CS_2 , în exercițiul 2-218, s-a calculat valoarea lui $U_L = -37,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. $T = 37 \text{ } 200/90,2 = 412,4$; $t = +139,4^\circ\text{C}$. Valoarea rezultată este mărită față de valoarea experimentală ($+46,2$), datorită aproximărilor mari făcute la aprecierea forțelor repulsive, a valorii lui X și a distanței intermoleculare. Un calcul mai precis poate să îmbunătățească acest rezultat. Aproximația este satisfăcătoare pentru aprecieri calitative. Pentru COS se calculează $U_L = -3 \times 5,41^2 \times 10^{-60} \times 24,7 \times 1,6 \times 10^{-19} \times 6,02 \times 10^{23} \times 10^{-3}/4 \times 2 \times 3,16 \times 10^{-60} = -20,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. $T = 20 \text{ } 200/90,2 = 223,9 \text{ K}$, $t = -49,0^\circ\text{C}$. Există o bună concordanță cu valoarea experimentală ($P_f = -50^\circ\text{C}$). S-au neglijat interacțiunile U_K și U_D care au valori relativ mici, precum și interacțiunile repulsive. Toate valorile obținute sînt aproximative. Se vede că odată cu creșterea lui $\bar{\alpha}$, în ordinea $\bar{\alpha}(CO_2) < \bar{\alpha}(COS) < \bar{\alpha}(CS_2)$, are loc o creștere a temperaturii de fierbere în ordinea $P_f(CO_2) < P_f(COS) < P_f(CS_2)$, adică paralel cu $\bar{\alpha}$ și U_L , fiind determinată de creșterea acestora.

2-223. Analizînd prin M.O.M. energia relativă a O.M., rezultă că în H_2 este liber O.M.A. σ_{1s}^* (fig. 21), în care se pot delocaliza parțial electronii pentru a forma legături de dispersie la o distanță mai mare decât $0,74 \times 10^{-10} \text{ m}$ (distanța internucleară în molecula H_2), deoarece O.M.A. σ_{1s}^* sînt mai extinși în spațiul din jurul nucleelor, decât O.M.L. σ_{1s} (fig. 176); în cazul He, delocalizarea electronilor se poate face numai

Fig. 176 Reprezentarea O.M.L. σ_{1s} și O.M.A. σ_{1s}^* în molecula H_2 (ex. 2-223)



pe nivelul $n=2$, în concordanță cu regulile de selecție conform cărora tranzițiile cele mai probabile sînt cele pentru care $\Delta l = \pm 1$. Deci învelișul electronic al atomilor He se delocalizează în orbitalul $2p$, avînd loc tranziția $1s \rightarrow 2p$, care necesită o cheltuială mai mare de energie decît tranziția $\sigma_{1s} \rightarrow \sigma_{1s}^*$ din molecula de hidrogen și se realizează la o distanță mai mare de nucleu: $r(2p) = r_0 n^2 / Z_{ef}$, unde $Z_{ef} = 2 - 0,30 = 1,70$ și $r(2p) = 0,529 \times 3 / 1,70 \times 10^{-10} = 1,24 \times 10^{-10} m$, iar distanța dintre atomi este de cca $2,48 \times 10^{-10} m$. De aceea legătura van der Waals dintre moleculele monoatomice de heliu este mult mai slabă decît cea care unește moleculele de hidrogen. Folosind relația 2-13", se calculează interacțiunile London, pe baza datelor din enunț. Pentru H_2 , $U_L = -3 \times 0,8^2 \times 10^{-60} \times 16,8 \times 1,60 \times 10^{-19} \times 6,02 \times 10^{23} \times 10^{-3/4} \times \times 2^6 \times 10^{-60} = -12,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Pentru He, $U_L = -3 \times 0,2^2 \times \times 10^{-60} \times 29,6 \times 1,60 \times 10^{-19} \times 6,02 \times 10^{23} \times 10^{-3/4} \times 2,5^6 \times 10^{-60} = -0,35 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Energia interacțiunilor atractive London este de aproximativ 35 ori mai mică în He decît în H_2 , ceea ce confirmă interpretarea făcută cu M.O.M.

2-224. Răspuns corect, pentru toate cazurile, varianta c.

2-225. a) He are raza cea mai mică ($0,93 \times 10^{-10} m$) și configurația cea mai stabilă, deci interacțiunile de dispersie (forțele de coeziune) sînt cele mai slabe. b) La Ne, raza este mai mare ca la He, deci α crește, dar Ne, ca și He, nu are orbitali liberi în stratul de valență. c) La Ar, raza atomică este mai mare ca la He și Ne și învelișul electronic este mai difuz. În plus, începînd cu Ar, atomii conțin și orbitali liberi de joasă energie în stratul de valență, în care se pot delocaliza electronii deplasați prin polarizație. Acești doi factori determină valori relativ mari ale polarizabilității (și forțelor de coeziune) la atomii perioadelor mari.

2-226. I): b, d, e, f, i, l, n, o, p și r. II) Nu există. Toate microparticulele interacționează prin forțe de dispersie. III) a, c, g, h, j, k, m.

2-227. a, b, f.

2-228. I) Interacțiuni prin forțe de dispersie, London, U_L (în exclusivitate): a, c, f, i, j, m, n, r, s. II) Interacțiuni prin forțe de coeziune van der Waals, U_L , U_K , U_D : b, d, e, f, g, h, k, l, o, p, t. III) Interacțiuni prin legături de hidrogen și forțe de coeziune U_L , U_K , U_D : d, g, k, l, o, p.

2-229. Interacțiunile Keesom, determinate de polarizația de orientare, depind de mărimea momentului electric permanent al moleculelor și de temperatură (relația 2-11). Momentul electric la rîndul lui crește paralel cu diferența dintre electronegativitățile elementelor. La temperatură constantă, ordinea crescătoare a interacțiunilor Keesom (de orientare) sînt: a) $SbH_3 < AsH_3 < PH_3 \ll NH_3$; b) $OCl_2 \approx SCl_2 < < SeCl_2 < TeCl_2 < PoCl_2$; c) Pentru CH_4 zero $< NH_3 < H_2O < HF$; d) $SO_2 < SeO_2$ (monomer) $< TeO_2 < PoO_2$.

2-230. Este cazul substanțelor de la punctele: c (ionică); e (metalică); f (ionică); h (rețea atomică); k (ionică).

2-231. S_8 , I_2 , P_4 , CO_2 , CO (ultima are moment electric foarte mic), SnH_4 , $SnCl_4$, SF_6 , $Ni(CO)_4$.

2-232. Următoarele fenomene depind de polarizația mutuală a moleculelor: a) ionizarea moleculelor de acid; c) solvatarea, respectiv hidratarea, ionilor; e) ionizarea acidului în soluție apoasă.

2-233. Au loc următoarele procese: $2H_2SO_4 \rightleftharpoons H_3SO_4^+ + HSO_4^-$; $2NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + NH_2^-$; $2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HO^-$. Intensitatea procesului de autoprotoliză crește cu polaritatea moleculelor. În cazul dat, polaritatea descrește în ordinea $H_2SO_4 > H_2O > NH_3$.

2-234. Acidul fluorhidric este o substanță moleculară polară și nu ionică datorită puterii polarizante deosebit de mari a protonului, care la rîndul ei este determinată de faptul că protonul: 1) are sarcina specifică pozitivă cea mai mare dintre toți cationii, $e/S = e/4\pi r^2 = 1,6 \times \times 10^{-19} / 4 \times 3,14 \times 10^{-30} = 1,27 \times 10^{10} \text{ C/m}^2$, față de numai $1,6 \cdot 10^{-19} / 4 \times \times 8,14 \times 0,62 \times 10^{-20} = 1,85 \text{ C/m}^2$ pentru Li^+ , cationul monovalent imediat următor; 2) este lipsit complet de electroni și 3) are raza de aproximativ o sută de mii de ori mai mică decît raza atomului, putînd pătrunde în învelișul electronic al atomilor și atașa perechi de electroni neparticipanți ai acestora. În ipoteza că s-ar forma o pereche de ioni F^- și H^+ , protonul ar adăuga o pereche de electroni de la F^- , realizînd o covalență coordinativă: $F^- + H^+ = F^{8+} \rightarrow H^{8-}$, adică o legătură covalentă polară. De aceea atomii F și H se pot uni numai printr-o covalență polară.

2-235. Ordinea descrescătoare a temperaturilor de fierbere $H_2O > HF > NH_3 > CH_4 > Ne$ este determinată de următoarele cauze: apa este o hidrură polară ale cărei molecule sînt asociate prin legături de hidrogen. Vaporii sînt formați din molecule monomere H_2O . Pentru ca apa să se vaporizeze trebuie să se rupă toate legăturile de hidrogen, precum și interacțiunile van der Waals (U_L , U_K și U_D), ceea ce necesită un consum de energie relativ mare (vezi exercițiul 2-218), de aceea temperatura de fierbere a apei este cea mai mare. În acidul fluorhidric, moleculele sînt și ele asociate prin legături de hidrogen ca și în apă și moleculele sînt unite prin forțe van der Waals puternice. Cu toate acestea, temperatura de fierbere este mai scăzută ca la apă ($P_f = 19,5^\circ$).

pentru că moleculele trec în stare de vapori la punctul de fierbere asociate $(\text{HF})_3$, deci consumul de energie este mai mic, deoarece nu se desfac toate legăturile de hidrogen. La amoniac, polaritatea moleculei este mai mică decât la H_2O și HF (vezi exercițiul 2-158) și interacțiunile van der Waals sînt mai slabe. De asemenea, legăturile de hidrogen sînt și ele mai slabe, deoarece azotul avînd Z_{ef} și electronegativitatea mai mică dezecranează mai puțin protonii decât atomii de O și F, deci P_f este mai scăzut. Valoarea foarte scăzută a temperaturii de fierbere la metan se datorește faptului că este o moleculă nepolară. Singurele interacțiuni dintre molecule sînt cele de dispersie (London), care au valoare relativ mică, deoarece polarizabilitatea metanului este relativ mică. Hidrurile perioadei a doua au în general valori mici ale polarizabilității medii datorită razelor atomice relativ mici, a H și ale elementelor acestei perioade. La neon, ultimul element din perioadă, care nu formează hidrură, temperatura de fierbere este cea mai mică (a treia substanță după H_2 și He în ordinea crescătoare a temperaturilor de fierbere — vezi tabelul periodic), deoarece, fiind format din molecule monoatomice cu polarizabilitate foarte mică, acestea se atrag prin forțe de coeziune (de dispersie) foarte slabe (vezi și exercițiul 2-202).

2-236. a) La cele trei substanțe elementare temperaturile de fierbere sînt determinate de coeziunea moleculelor prin interacțiuni de dispersie. Acestea la rîndul lor depind de polarizabilitatea medie a moleculelor și de distanța de echilibru dintre molecule. În perioadă, polarizabilitatea scade paralel cu raza atomică, care se micșorează datorită creșterii lui Z_{ef} . Astfel, $\bar{\alpha}(\text{N}_2) > \bar{\alpha}(\text{O}_2) > \bar{\alpha}(\text{F}_2)$, valorile fiind $1,76 \times 10^{-30}$, $1,70 \times 10^{-30}$ și $1,16 \times 10^{-30} \text{ m}^3$. Scăderea polarizabilității determină descreșterea tăriei interacțiunilor de dispersie (relația 2-13"). Pe de altă parte, odată cu scăderea razei atomice, se micșorează și distanța de echilibru dintre molecule, ceea ce determină creșterea tăriei interacțiunilor de dispersie. Variația temperaturii de fierbere este determinată de variația tăriei interacțiunilor de dispersie, care este rezultatul influenței antagoniste a celor doi factori. La O_2 predomină efectul scăderii razei și U_L crește determinînd creșterea P_f . La F_2 predomină efectul diminuării polarizabilității, ceea ce duce la descreșterea U_L și a P_f . Totodată la F_2 , distanța intermoleculară nu poate descrește mult odată cu descreșterea razei atomice, deoarece, fiecare moleculă avînd cîte șase perechi de electroni neparticipanți, E, între molecule se nasc forțe repulsive, care cresc cu micșorarea distanței intermoleculare. b) Temperaturile de fierbere sînt determinate de U_L , deci de polarizabilitate. Cu valorile din anexa 13 se pot calcula polarizabilitățile medii ($\bar{\alpha}$ în $\text{m}^3 \times 10^{-30}$): $1,76 (\text{N}_2)$; $1,70 (\text{O}_2)$; $14,71 (\text{P}_4)$; $24,0 (\text{S}_8)$. Se vede că diferența $\bar{\alpha}(\text{P}_4) - \bar{\alpha}(\text{N}_2) = (14,71 - 1,76) \times 10^{-30} = 12,95 \times 10^{-30} \text{ m}^3$, iar $\bar{\alpha}(\text{S}_8) - \bar{\alpha}(\text{O}_2) = (24,0 - 1,70) \times 10^{-30} = 22,3 \times 10^{-30} \text{ m}^3$, adică ultima este de aproape

două ori mai mare, ceea ce determină valori mult mai mari pentru U_L . c) În stare de vapori, carbonul trece sub formă de atomi, necesitînd ruperea legăturilor covalente și deci un consum mare de energie. La N_2 , O_2 și F_2 , fiind molecule nepolare, interacțiunile care le unesc sînt foarte slabe (de dispersie), care se desfac ușor, necesitînd un consum mic de energie).

J. Legătura chimică în complexii metalelor tranziționale

2-237. I) a) $\text{K}[\text{Mn}(\text{CN})_3]$ (3); b) $\text{K}_4[\text{Mo}(\text{CN})_6]$ (6); c) $\text{K}_2[\text{NbF}_7]$ (7); d) $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6] \text{Cl}_2 \cdot \text{KCl}$ (6); e) $\text{K}_3[\text{CoF}_6]$ (6); f) $\text{Na}_6[\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_3]$ (3); g) $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{SCN})_5]$ (5); h) $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ (6); i) $\text{Zn}[\text{SiF}_6]$ (6); j) $\text{K}_2[\text{PtCl}_2(\text{NO}_2)_2]$ (4); k) $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CO})_2]$ (4). În paranteză s-au trecut valorile N.C. II-A) a) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] \text{Cl}_3$; b) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; c) $[\text{CrCl}_2(\text{NH}_3)_4] \text{Cl}$; d) $\text{K}[\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_2]$; e) $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; f) $[\text{CoCl}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_4] \text{Br}_2$; g) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$; h) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][(\text{Co}(\text{NO}_2)_6)_2]$; i) $\text{K}_4[\text{U}(\text{O}_2)_4]$. II-B) a) Clorură de carbonatotetraammincobalt (III); b) clorură de diclorodietilendiamincobalt (III); c) tetracloroplatinat (IV) de tetraammincupru (II); d) hexacianocromat de hexaammincobalt (III); e) diclorură de nitropentaammincobalt (III); f) diclorură de nitropentaammincobalt (III); g) diclorură de dibromtetraamminplatin (IV); h) bromură de clorobromodiaquadiammincobalt (III) hidrat; i) hexanitrocobaltat de tris-dinitrotetraammincobalt (II).

2-238. a) Complex binuclear cu o legătură intermetalică; N.C. = 5; anionul bis-tetraclororenat (V). b) Complex binuclear, cu o punte; N.C. = 6; cationul pentaammincobalt (II)- μ -amminpentaammincobalt (III). c) Complex trinuclear cu șase punți de acetat; N.C. = 4 pentru ionii de crom marginali și N.C. = 6 pentru atomul de crom median; cationul dihidroxohexaacetattricrom. d) Complex trinuclear cu patru punți de hidroxil; N.C. = 4; cationul tetraetilendiamino-di- μ -aquacobalt (II), tetra- μ -hidroxodicobalt (III). e) Complex binuclear cu trei punți; N.C. = 6; cationul hexaammin- μ -dihroxonitrodicobalt (III). f) Complex binuclear cu două punți; N.C. = 6; tetraaxalato-di- μ -hidroxodicrom. g) Complex binuclear cu o punte de peroxid; N.C. = 6; bispentaammin- μ -peroxodicobalt (III). h) Complex binuclear, cu două punți; N.C. = 6; triclorură de diclorohexaammin- μ -nitroammincobalt (II) cobalt (III).

2-239. I) a) N.O. = 3, N.C. = 6; b) N.O. = 4, N.C. = 8; c) N.O. = 4, N.C. = 6; d) N.O. = 4, N.C. = 7; e) N.O. = 5, N.C. = 8; f) N.O. = 3, N.C. = 6; g) N.O. = 5, N.C. = 5; h) N.O. = 5, N.C. = 4. II) a) $[\text{Cr en} (\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-$; b) $[\text{CoCl}_3(\text{NO}_2)(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)]^{2-}$; c) $[\text{Cr}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2 \text{py}]^+$; d) $[\text{Co}(\text{OH})(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_3]$ sau $[\text{Co}(\text{OH})(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_3]^-$.

e) $[\text{Ni} \{(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}\}_2 (\text{NO}_3)_2]$; f) $[\text{Cu} \text{bpy}_2]^{2+}$; g) $[\text{IrCl} (\text{CO}) (\text{SO}_2) \{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}_2]^{4+}$; h) $[\text{Fe}(\text{SCN})_2]^+$; i) $[\text{Co}(\text{CO})_3 (\text{NH}_3)_4]^+$. **III) a) 3—; b) 3—; c) zero; d) 2—; f) 2—.**

2-240. a) $\text{Ag}^+ = [\text{Kr}] 5(s p)^4$, (40 e); **b)** $\text{Mn}^{2+} = [\text{Ar}] 3d^5(d^2 s)^6$, (29 e); **c)** $\text{Au}^+ = [\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10}(s p)^8$, (86 e), are configurație de gaz inert (Rn); **d)** $\text{Mn}^{4+} = [\text{Ar}] 3d^3(d^2 s p^2)^{10}$, (31 e); **e)** $\text{Os}^{4+} = [\text{Xe}] 4f^{14} 5d^3(d^2 s p^3)^{12}$, (83 e); **f)** $\text{Co}^{3+} = [\text{Ar}] 3d^3(d^2 s p^3)^{12}$, (36 e), are configurație de gaz inert (Kr); **g)** $\text{Cr}^{3+} = [\text{Ar}] 3d^3(d^2 s p^3)^{12}$, (33 e); **h)** $\text{Nb}^{5+} = [\text{Kr}] (d^3 s p^3)^{14}$, (50 e); **i)** $\text{Mo} = [\text{Kr}] 4d^2(d^4 s p^3)^{18}$, (72 e). Numai în doi dintre cei nouă complecși analizați, cationul are configurație de gaz inert.

2-241. I) Unidențați: a, i, k, m; bidențați: b, c, e, f, g, h, l; tridențați j; tetradențați: d și n. II) Vezi punctul I.

2-242. a cu **j** — izomeri geometrici (stereoizomeri); **b** cu **g** — izomeri de hidratare; **c** cu **i** — izomeri de ionizare; **d** cu **j** — izomeri de coordinație; **e** cu **k** — stereoizomeri; **f** cu **m** — izomeri de ionizare și de hidratare; **h** cu **l** — izomerie salină (tautomerie). Complecșii au următoarele denumiri: **a)** *cis*-diclorodiamminplatin (IV); **b)** dibromură de clorotriquadriammincobalt (III); **c)** sulfat de bromopentaammincobalt (III); **d)** hexacianocobaltat (III) de hexaammincrom; **e)** *trans*-diclorodiammin-dietilendiaminocobalt (II); **f)** dibromură de cloroaquaetetraammincobalt (III); **g)** bromură de clorobromodiammincobalt (III) monohidrat; **h)** ditiocianatobis-dipiridilpaladiu (II); **i)** bromură de sulfatopentaammincobalt (III); **j)** *trans*-diclorodiamminplatin (IV); **k)** hexacianocromat de hexaammincobalt (III); **l)** *cis*-diclorodiamminetildiaminocobalt (III); **m)** diizocianatodipiridilpaladiu (II); **n)** clorură de dibromotetraammincobalt (III) hidrat.

2-243. Sînt posibili nouă izomeri (din care au fost sintetizați cinci) și anume: *cis* en cu: **1)** *trans* $\text{NO}_2\text{—NH}_3$; **2)** cu *trans* $\text{NO}_2\text{—Cl}$; **3)** cu *trans* $\text{NO}_2\text{—Br}$; **4)** cu *trans* $\text{NH}_3\text{—Cl}$; **5)** cu *trans* $\text{NH}_3\text{—Br}$ și **6)** cu *trans* Cl—Br ; precum și *trans* en cu: **7)** *trans* $\text{NH}_3\text{—Br}$ și $\text{NO}_2\text{—Cl}$; **8)** *trans* $\text{NH}_3\text{—Cl}$ și $\text{NO}_2\text{—Br}$; **9)** *trans* $\text{NO}_2\text{—NH}_3$ și Cl—Br . Cationul central fiind asimetric, izomerii sînt optic activi.

2-244. a) Primul complex poate avea următorii izomeri de coordinație $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]$ $[\text{Co}(\text{NO}_2)_5\text{NH}_3]$; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2][\text{Co}(\text{NO}_2)_4(\text{NH}_3)_2]$; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$, în total patru izomeri. Cel de-al doilea complex poate avea următorii izomeri: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{C}_2\text{O}_4)]$ $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$; $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{C}_2\text{O}_4)]$ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$; $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$, în total patru izomeri. Denumirea lor în ordinea dată în text: (din enunț) hexanitrocobaltat (III) de hexaammincobalt (III); pentanitroammincobaltat (III) de nitropentaammincobalt (III); tetranitrodiammincobaltat (III) de dinitrotetraammincobalt (III); trinitrotriammincobalt (III); (din enunț) trioxalatocromat de hexaammincobalt (III); diammindioxalatocromat de tetraamminoxalatocobalt (III); diammindioxalatocobaltat de tetra-

amminoxalatocrom; trioxalatocobaltat (III) de hexaammincrom. **b)** Pentru cationul complex $[\text{CoCl}(\text{SCN}) \text{en}_2 (\text{NH}_3)_2] \text{NO}_3$ octaedric sînt posibili teoretic următorii stereoizomeri: **1)** *bis-cis*- en_2 cu *trans* Cl—SCN^- ; **2)** *cis*- en cu *trans* en și *trans* Cl—SCN^- ; **3)** *bis-trans*- en_2 cu *trans* Cl—SCN^- , în total trei izomeri geometrici. Izomerul *cis-en-trans-en-trans* Cl—SCN^- este optic activ; **c)** $[\text{CoCl}_2(\text{en}) (\text{ox})]$.

2-245. a) $[\text{Co}(\text{ONO}) (\text{NH}_3)_5]^{2+}$ — roșie; **b)** $[\text{Co}(\text{NO}_2) (\text{NH}_3)_5]^+$ — galbenă; **c)** $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]^+$ — galbenă; **d)** $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ — galbenă.

2-246. a) Două cicluri de cîte cinci atomi (fig. 177 a și b). **b)** Patru cicluri: două pentaatomice și două hexaatomice (fig. 177 c). **c)** Două cicluri pentaatomice (fig. 177 d). **d)** Patru cicluri hexaatomice (fig. 177 e). **e)** Trei cicluri pentaatomice (fig. 177 f). **f)** Două cicluri tetraatomice (fig. 177 g). **g)** Trei cicluri pentaatomice (fig. 177 h).

2-247. b, c, d, g.

2-248. b > d > c > a.

2-249. Liniar: b, e, j, o; triunghiular-plan i; tetraedric: g, m; pătratic-plan: c, n; bipiramidă triunghiulară: f, h, l; octaedric: a, k; bipiramidă pentagonală r.

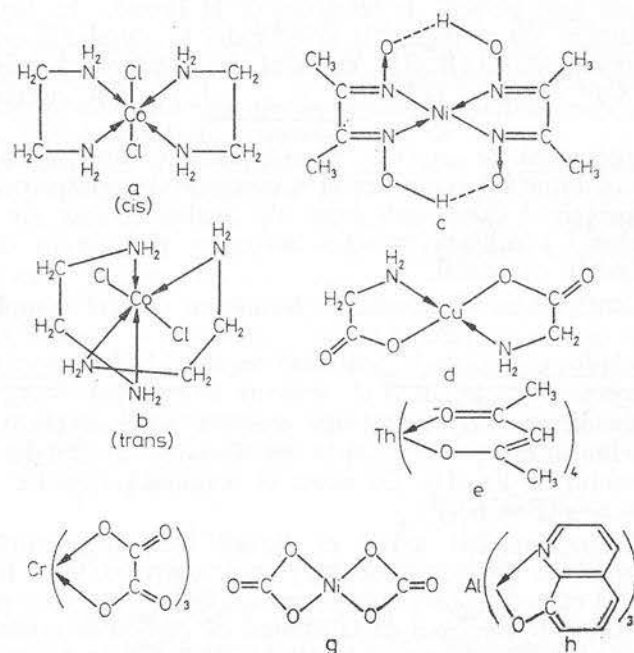


Fig. 177 Configurările unor complecși ciclici (chelafi) (ex. 2-246)

2-250. a și j — bipiramidă pentagonală (d^3sp^3); b și g — octaedric (sp^3d^2); c și l — pătratic-plan (dsp^2); d și h — bipiramidă triunghiulară (sp^3d^2); e și i — liniar (sp); f și k — triunghiular-plan (sp^2 pentru f și d^2s pentru k).

2-251. a) Zero; b) zero; c) $\mu = 1,78$; d) $\mu = 1,78$; e) $\mu = 3,85$; f) zero; g) zero; h) zero; i) $\mu = 2,80$; j) $\mu = 4,90$; (μ în μ_0).

2-252. a — pătratic-plan; b — tetraedric; c — octaedric.

2-253. a) Hg = 84 e; b) Hg = 86 e, configurație de Rn; c) Mn = 29 e; d) Mn = 31 e; e) Cr = 33 e; f) Cr = 36 e, configurație de Kr; g) W = 86 e, configurație de Rn; h) W = 86 e, configurație de Rn; i) Zr = 50 e; j) Co = 36 e, configurație de Kr. Se vede că nu în toate cazurile cationul dobândește configurație de gaz inert, dar cu toate acestea complexii sînt relativ stabili. Teoria lui Kossel nu se confirmă.

2-254. Complecși „anormali“ (cu spin minim): b, c, d, e, i, k, n. Complecși „normali“ (cu spin maxim): a, f, g, h, j, l, m, o.

2-255. În hexaammincobalt (III), cationul are următoarea configurație electronică $Co^{3+} = [Ar] \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$ cu două puncte

s-au notat cele șase perechi de electroni de la ligand. În total există 36 e, deci cationul are configurația kriptonului și complexul este foarte stabil. În hexaammincobalt (II), cationul are următoarea configurație electronică: $Co^{2+} = [Ar] \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow$. Un electron ne-

cuplat este promovat pe un O.A. $4d$ nehibridizat, mult îndepărtat de nucleu, ceea ce imprimă complexului o instabilitate relativ mare, electronul neîmperecheat fiind slab legat de nucleu și ușor de pierdut. Astfel, complexul manifestă caracter reducător și trece în complexul Co (III) deosebit de stabil.

2-256. Configurația electronică a ferului în cei doi complecși este următoarea:

$Fe^{2+} = [Ar] \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$ și $Fe^{3+} = [Ar] \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow$

Ionul hexacianoferat (III) avînd un electron neîmperecheat într-un orbital $3d$ nehibridizat poate accepta un electron, trecînd în configurația complexului de Fe (II). De aceea el manifestă caracter oxidant: $[Fe(CN)_6]^{3-} + e \rightarrow [Fe(CN)_6]^{4-}$.

2-257. Acidocomplecși avînd ca ligand anionul cianură (ca și complecși avînd ca ligand carbonilul) sînt foarte stabili. Explicația constă în faptul că pe lângă legăturile σ metal-ligand, realizate prin coordonarea perechilor de electroni de la atomul de carbon în orbitalii liberi ai ionului central, se mai formează legături π dative, prin donare inversă, adică prin coordonarea perechilor de electroni de la ionul central, în

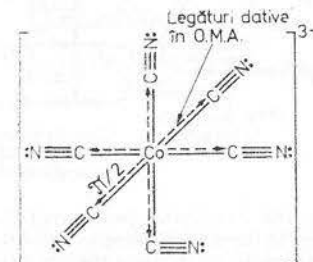


Fig. 178 Structura acidocomplexului $[Co(CN)_6]^{3-}$ (ex. 2-257)

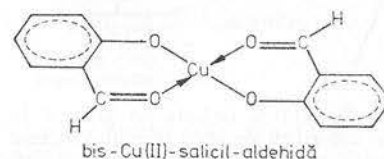
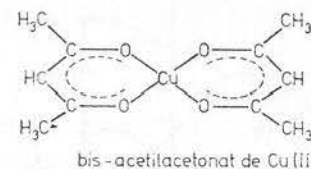


Fig. 179 Complecși chelați cu legături multiple (π) (ex. 2-258)

orbitalii π^* liberi ai radicalului nitril. Aceste legături π dative, delocalizate, stabilizează în mare măsură complexul, deoarece scad excesul de sarcină negativă din jurul ionului central, redistribuindu-l în mod simetric în ionul complex. Astfel se explică stabilitatea mult mai mare a hexacianocobaltatului față de hexaammincobalt în care există numai legături σ metal-ligand (fig. 178).

2-258. Din fig. 179 rezultă că în cazul acetilacetonei electronii cuprului se conjugă în ciclul care se formează cu electronii π ai acetilacetonei. În cazul complexului cu salicilaldehida, electronii cuprului nu se mai conjugă cu electronii π din ciclul aromatic și astfel, stabilitatea acestui complex este mai mică.

2-259. a) Vezi fig. 180. b) Vezi fig. 181. c) Vezi fig. 182. Din fig. 180 se vede că desplicarea (scindarea) O.A. d în cîmp tetraedric se face într-o ordine inversă față de cîmpul octaedric, deoarece în cîmpul tetraedric liganzii se află dispuși mai aproape de O.A. d_{xy} , determinînd la aceștia creșterea energiei. Parametrul de scindare Δ_T este întotdeauna mai mic decît Δ_O ($\Delta_T \approx 0,45 \Delta_O$), deoarece, în cîmpul tetraedric, liganzii se

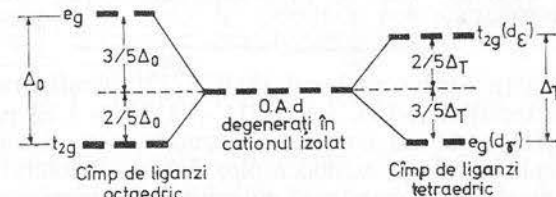


Fig. 180 Desplicarea (scindarea) O.A. d în cîmp de liganzi cu simetrie tetraedrică, comparativ cu scindarea în cîmp octaedric (ex. 2-259 a)

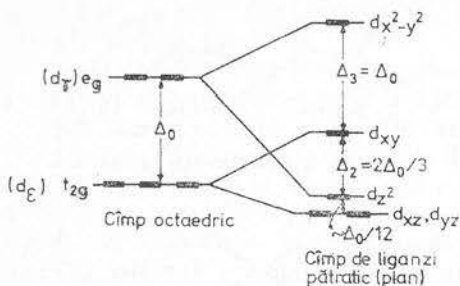


Fig. 181 Despicarea (scindarea) O.A. d în cîmp de liganzi cu simetrie pătratică (plană) comparativ cu scindarea în cîmp octaedric (ex. 2-259 b)

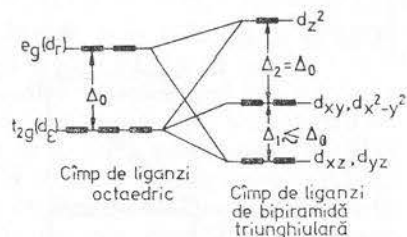


Fig. 182 Despicarea (scindarea) O.A. d în cîmp de liganzi cu simetrie de bipiramidă triunghiulară, comparativ cu scindarea în cîmp octaedric (ex. 2-259 c)

coordonează în apropierea lobilor O.A. d_{xz} și nu chiar pe direcția lor, așa cum este cazul la cîmpul de simetrie octaedrică. De aceea, în general, la simetria tetraedrică, liganzii generează cîmpuri electrostatice slabe și complexii tetraedrici sînt în general „normali” (cu spin maxim). În cîmpuri de simetrie pătratică plană (fig. 181), despicarea O.A. d se face în mai multe niveluri. Energie maximă are orbitalul $d_{x^2-y^2}$, la care lobi se află chiar pe direcția diagonalelor pătratului, adică a liganzilor. Urmează O.A. d_{xy} al cărui lob negativ se află dispus în același plan ocupat de nucleele liganzilor. Cel mai puțin afectați sînt orbitalii d_{zz} și d_{yz} , care au lobi orientați perpendicular pe planul care cuprinde nucleele liganzilor (xOy). Ei au energie minimă și sînt dublu degenerați. În cîmpul de liganzi cu simetrie de bipiramidă triunghiulară (fig. 182), energie maximă dobîndesc O.A. d_{xy} , urmați de O.A. $d_{x^2-y^2}$, dar sînt afectați într-o oarecare măsură și O.A. d_{zz} și d_{yz} , care au lobi în apropierea liganzilor din pozițiile polare. Parametrul de scindare Δ_{BT} are în general valoare mică.

2-260. a) Vezi fig. 183; b) În hexaaquafer (III), configurația cationului este: $\text{Fe}^{3+} = [\text{Ar}] \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow$; $\mu_s = [5(5+2)]^{1/2} \mu_0 = 5,92 \mu_0$. Pentru acidocomplexul $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, configurația cationului este dată în exercițiul 2-256. $\mu_s = [1(1+2)]^{1/2} = 1,73 \mu_0$. c) Cationul hexaaquafer (III) este un complex „normal”, sau „ionic” cu orbitali exteriori (cu spin maxim); acidocomplexul hexacianoferat (III) este un complex „anormal” sau „covalent” cu orbitali interiori (cu spin minim).

2-261. Vezi fig. 184 a și b. Cazul a, complexi „normali”; cazul b, complexi „anormali”.

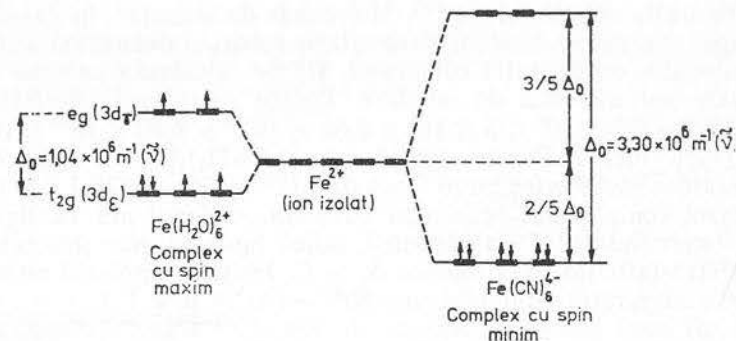


Fig. 183 Popularea cu electroni a O.A. d ai ferului (II), scindați în complexii octaedrici cu liganzi generatori de cîmp slab (stînga) și de cîmp intens (dreapta) (ex. 2-260)

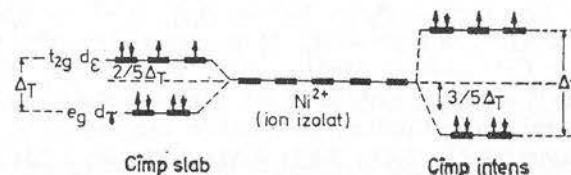


Fig. 184 Popularea cu electroni a O.A. d ai nichelului, scindați în complexii tetraedrici cu liganzi generatori de cîmp slab (stînga) și de cîmp intens (dreapta) (ex. 2-261)

2-262. Configurația cationului $\text{Cr}^{2+} = [\text{Ar}] \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow$ și a cationului $\text{Cr}^{3+} = [\text{Ar}] \uparrow \uparrow \uparrow$. La scindare, O.A. d_{xy} (t_{2g}) dobîndesc energie joasă și O.A. d_{yz} (e_g) energie înaltă. Pentru cazul a, cationul Cr^{2+} are electronii dispuși astfel: $t_{2g}^3 e_g^1$, iar cationul Cr^{3+} : t_{2g}^3 ; pentru cazul b, cationul Cr^{2+} : t_{2g}^4 și pentru cationul Cr^{3+} : t_{2g}^3 , adică situația este aceeași ca și în cîmp slab de liganzi.

2-263. Configurația Cu^{2+} în complex este următoarea: $\text{Cu}^{2+} = [\text{Ar}] \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow$. (Configurația Ti^{3+} în complex este $\text{Ti}^{3+} = [\text{Ar}] \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow$). În ambele cazuri există cîte un singur electron necuplat, ambii complexi avînd paramagnetismul $\mu_s = 1,73 \mu_0$.

2-264. I) Anionul fluorură (F^-) este un ligand generator de cîmp electrostatic slab, de aceea nu poate determina cuplarea electronilor

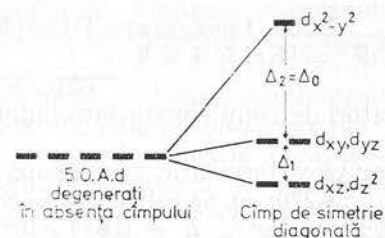
din configurația cobaltului (Co^{3+}). Moleculele de amoniac, în cazul dat, sînt liganzi generatori de cîmp electrostatic intens și determină cuplarea electronilor din configurația cobaltului. **II)** Se calculează energia corespunzătoare parametrului de scindare. Pentru complexul $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $E = \Delta_o chN = 2,3 \times 10^6 \times 3 \times 10^8 \times 6,62 \times 10^{-34} \times 6,02 \times 10^{23} \times 10^{-3} = 275,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Pentru complexul $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $E = \Delta_T chN = 1,08 \times 10^6 \times 3 \times 10^8 \times 6,62 \times 10^{-34} \times 6,02 \times 10^{23} \times 10^{-3} = 129,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. a) În cazul complexului cobaltului trivalent, cationul are configurația dată în exercițiul 2-255 (la răspuns), adică ligandul este generator de cîmp electrostatic intens, deoarece $\Delta_o > C$. Pentru complexul nichelului $\Delta_T < C$ și configurația cationului este: $\text{Ni}^{2+} = [\text{Ar}] \underbrace{\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow}_{3d^8} \underbrace{\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow}_{4\text{O.H. } sp^3}$,

complexul este „normal“, cu spin maxim; b) Momentul magnetic pentru complexul cobaltului $\mu_s = 0$. Pentru complexul nichelului $\mu_s = [2(2 + 2)]^{1/2} = 2,83 \mu_0$.

2-265. I) a) $\text{Sc}^{2+} = t_{2g}^1$; $\text{Ti}^{2+} = t_{2g}^2$; $\text{V}^{2+} = t_{2g}^3$; $\text{Cr}^{2+} = t_{2g}^4$; $\text{Mn}^{2+} = t_{2g}^5$; $\text{Fe}^{2+} = t_{2g}^6$; $\text{Co}^{2+} = t_{2g}^6 e_g^1$; $\text{Ni}^{2+} = t_{2g}^6 e_g^2$; $\text{Cu}^{2+} = t_{2g}^6 e_g^3$; $\text{Zn}^{2+} = t_{2g}^6 e_g^4$; $\text{Ru}^{2+} = \text{Rh}^{3+} = \text{Pd}^{4+} = t_{2g}^6$. b) pentru Sc^{2+} , Ti^{2+} , V^{2+} , la fel ca la punctul a: $\text{Cr}^{2+} = t_{2g}^4 e_g^1$; $\text{Mn}^{2+} = t_{2g}^5 e_g^2$; $\text{Fe}^{2+} = t_{2g}^6 e_g^2$; $\text{Co}^{2+} = t_{2g}^6 e_g^3$; $\text{Ni}^{2+} = t_{2g}^6 e_g^4$; $\text{Cu}^{2+} = t_{2g}^6 e_g^5$; $\text{Zn}^{2+} = t_{2g}^6 e_g^6$; $\text{Ru}^{2+} = \text{Rh}^{3+} = \text{Pd}^{4+} = t_{2g}^6 e_g^6$. c) În ordinea dată a cationilor, momentele magnetice μ_s (în μ_0) au următoarele valori: 1,73; 2,83; 3,87; 2,83; 1,73; 0; 1,73; 2,83; 1,73; 0; 0; 0; 0 (pentru a) și 1,73; 4,90; 5,92; 4,90; 3,87; 2,83; 1,73; 0; 4,90 (pentru b). II) a) Pentru complecși cu spin minim ($\Delta_o > C$), energiile de stabilizare (E.S.C.C.) se calculează cu următoarele formule: $-2\Delta_o/5$ (Sc^{2+}); $-4\Delta_o/5$ (Ti^{2+}); $-6\Delta_o/5$ (V^{2+}); $-(8\Delta_o/5) + C$ (Cr^{2+}); $-2\Delta_o + 2C$ (Mn^{2+}); $-(12\Delta_o/5) + 3C$ (Fe^{2+}); $-(9\Delta_o/5) + 3C$ (Co^{2+}); $-(6\Delta_o/5) + 3C$ (Ni^{2+}); $-(3\Delta_o/5) + 3C$ (Cu^{2+}); $E = 0$ (Zn^{2+}); $-(12\Delta_o/5) + 3C$ (Ru^{2+} , Rh^{3+} , Pd^{4+}). b) Pentru complecși cu spin maxim ($\Delta_o < C$), primele trei formule sînt identice cu cazul anterior, deoarece configurațiile d^1 , d^2 și d^3 au o posibilitate unică de aranjare, independentă de tăria cîmpului (vezi punctele a și b și fig. 167). La fel și formulele pentru Ni^{2+} (d^8), Cu^{2+} (d^9) și Zn^{2+} (d^{10}), care au aceeași configurație, independent de tăria cîmpului de liganzi (vezi punctele a și b). Pentru celelalte configurații: $-3\Delta_o/5$ (Cr^{2+}); $E = 0$ (Mn^{2+}); $-(2\Delta_o/5) + C$ (Fe^{2+}); $-(4\Delta_o/5) + C$ (Co^{2+}).

2-266. a) $\text{Co}^{3+} = t_{2g}^6 e_g^2$; $\vec{\mu}_s = 3,87 \mu_0$. b) $\text{Cr}^{3+} = t_{2g}^3$; $\vec{\mu}_s = 3,87 \mu_0$. c) $\text{Zn}^{2+} = e_g^6$; $\vec{\mu}_s = 0$. d) $\text{V}^{3+} = t_{2g}^2$; $\vec{\mu}_s = 2,83 \mu_0$. e) La^{3+} , $\vec{\mu}_s = 0$. f) $\text{Ni}^{2+} = e_g^4$; $\vec{\mu}_s = 2,83 \mu_0$. g) $\text{Ta}^{3+} = t_{2g}^2$; $\vec{\mu}_s = 2,83 \mu_0$, la fel ca la V^{3+} fiind în aceeași grupă. h) $\text{Fe}^{3+} = t_{2g}^3 e_g^2$; $\vec{\mu}_s = 5,92 \mu_0$. i) În cîmpul de simetrie digonală, un singur orbital își mărește energia, dintre orbitalii d_{xy} a căror lobi se află de-a lungul axelor de simetrie, fie d_{xy} , fie

Fig. 185 Despicarea (scindarea) O.A. d în cîmp de liganzi cu simetrie liniară, sau digonală (liganzii se află de-a lungul axei Oy) (ex. 2-266)



$d_{x^2-y^2}$. Ceilalți patru O.A. sînt de energie mai joasă (vezi fig. 185). Se ocupă succesiv orbitalii, conform regulilor lui Hund, rezultînd configurația finală $(d_{xz}, d_{z^2})^4 (d_{xy}, d_{yz})^4 d_{x^2-y^2}^2$; $\vec{\mu}_s = 1,73 \mu_0$. j) $\text{Ti}^{2+} = e_g^2$; $\vec{\mu}_s = 2,83 \mu_0$.

2-267. În $\text{Ni}(\text{CO})_4$, sub influența ligandului, care este generator de cîmp electrostatic intens (avînd o covalență triplă, $\text{C} \equiv \text{O}$) se produce

transferul electronilor $4s^2$ în $3d$, astfel, $\text{Ni} = [\text{Ar}] \underbrace{\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow}_{3d^8} \underbrace{\uparrow\downarrow}_{4s^2}$. Se eliberează orbitalul $4s$, iar electronii ligandului se coordonează în orbitalii $4s$ și $4p$ $\text{Ni} = [\text{Ar}] 3d^{10} : : : : \text{Hibridizarea este tetraedrică } (sp^3)$. Pentru

$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, configurația nichelului este $\text{Ni}^{2+} = [\text{Ar}] \underbrace{\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow}_{40\text{H. } dsp^2} : : : : \text{Hibridizarea este tetraedrică } (sp^3)$.

elibărîndu-se un O.A. $3d$, în care se coordonează o pereche de electroni de la ligand. Se produce o hibridizare dsp^2 a orbitalilor nichelului. Aceștia sînt dirijați spre colțurile unui pătrat, determinînd poliedrul de coordinație plan pătratic.

2-268. Configurația cobaltului în primul complex este $\text{Co}^{2+} = t_{2g}^6 e_g^1$. Energia de legătură este calculabilă cu ajutorul relației $E_1 = -(9\Delta_o/5) + 3C$. Configurația Co^{3+} , în cel de-al doilea complex, este $\text{Co}^{3+} = t_{2g}^6$. Energia de legătură este calculabilă cu relația $E_2 = -(12\Delta_o/5) + 3C$. Valoarea lui C fiind egală pentru cele două cazuri, iar din datele experimentale știind că Δ_o este mai mare pentru cationii cu sarcină mai mare (exercițiul 2-276), se poate stabili faptul că $E_1 < E_2$, ceea ce explică stabilitatea mai mare a complexului cu Co^{3+} . De asemenea, deoarece în cîmp octaedric energia orbitalilor e_g este mai mare ca cea a orbitalilor t_{2g} , iar configurația t_{2g}^6 , cu șase electroni cuplați, are o stabilitate foarte mare, complexul cobaltului divalent tinde să se stabilizeze pierzînd electronul e_g^1 și manifestînd astfel caracter reducător. Complexul Co^{2+} , avînd un electron necuplat e_g^1 , este paramagnetic.

2-269. Configurația $\text{Pd} = [\text{Kr}] \underline{\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow}$; $\text{Pd}^{2+} = [\text{Kr}] \underline{\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow}$;
 $\text{Pd}^{2+} = [\text{Kr}] \underline{\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow} : : : :$, complex plan pătratic (cu liganzi gene-
 $\text{ratori de câmp electrostatic intens și } \text{Pd}^{2+} = [\text{Kr}] \underline{\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow} : : : :$,
 $\text{complex tetraedric (cu liganzi generatori de câmp slab).}$

2-270. a) Se calculează energia în eV, necesară cuplării electronilor.
 Pentru Fe^{3+} , $E = 0,624 \times 10^{19} \text{ } \hbar\omega = 0,624 \times 10^{19} \times 3,0 \times 10^6 \times 3 \times 10^8 \times$
 $\times 6,625 \times 10^{-34} = 3,72 \text{ eV}$; pentru Fe^{2+} , $E = 2,18 \text{ eV}$; pentru Co^{3+} ,
 $E = 2,60 \text{ eV}$; pentru Co^{2+} , $E = 2,79 \text{ eV}$. Se compară valorile celor
 două energii (energia corespunzătoare parametrului de scindare, cu
 energia de cuplare). Pentru complexul $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $\Delta_o (1,29 \text{ eV}) \ll C$
 (2,18 eV), complexul este „normal” în accepțiunea M.L.V. Pentru
 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $\Delta_o (1,70) \ll C (3,72)$. Pentru $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $\Delta_o (1,15) \ll C$
 (2,79). Pentru $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $\Delta_o (2,31) < C (2,60)$. În toate cazurile,
 apa este un ligand generator de câmp electrostatic slab sau foarte slab.

b) În ordinea complexelor, dată în enunț, $\vec{\mu}_s$ în μ_0 are următoarele
 valori: 4,90; 5,92; 3,87; 4,90. Ele se stabilesc pe baza configurației
 electronice a cationului central în complex. c) Pentru Fe^{2+} , $S = 4 \times 1/2 =$
 $= 2$; $2S + 1 = 5$; $L = 2 + 1 + 0 - 1 = 2$; $J = L + S = 2 +$
 $+ 2 = 4$; simbol ${}^5\text{D}_4$. Pentru Fe^{3+} , $S = 5/2$; $2S + 1 = 6$; $L = 0$;
 $J = 5/2$, simbol ${}^6\text{S}_{5/2}$. Pentru Co^{2+} , $S = 3/2$; $2S + 1 = 4$; $L = 3$;
 $J = 3 + 3/2 = 9/2$; simbol ${}^4\text{F}_{9/2}$. Pentru Co^{3+} , la fel ca pentru Fe^{2+} .

2-271. a) Configurația d^0 nu are electroni d ; d^{10} are toți electronii
 cuplați, determinând o stabilitate deosebit de mare substratului, care
 devine inert; la d^5 sînt posibile tranzițiile $d-d$ dar ele sînt puțin proba-
 bile, necesitînd consum de energie pentru promovarea electronului
 într-un nivel superior, de pe un nivel inferior, aflat într-o configurație
 stabilă (vezi regulile lui Hund, exercițiul 1-40), precum și pentru inver-
 sarea spinului, necesar plasării electronului pe un orbital energetic
 superior, care conține de acum un electron necuplat. b) Indiferent de
 modul în care se despică subnivelul d , situația pentru cele trei configurații
 este aceeași. c) Despicarea subnivelului d în câmp octaedric este inversă
 despicării în câmp tetraedric (vezi fig. 180). În primul caz, la absorbție
 se produce o tranziție $t_{2g} \rightarrow e_g$, în al doilea caz tranziția este $e_g \rightarrow t_{2g}$;
 d) În ambele configurații există un singur electron.

2-272. I) Ținînd cont de seria spectrochimică (exercițiul 2-264),
 se obține: $\text{Cr}(\text{CO})_6$ cu $\Delta_o = 3,415 \text{ } \mu\text{m}^{-1} > [\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ cu $\Delta_o =$
 $= 2,67 \text{ } \mu\text{m}^{-1} > [\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ cu $\Delta_o = 2,16 \text{ } \mu\text{m}^{-1} > [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ cu $\Delta_o =$
 $= 1,74 > [\text{CrF}_6]^{3-}$ cu $\Delta_o = 1,52 \text{ } \mu\text{m}^{-1} > [\text{CrCl}_6]^{3-}$ cu $\Delta_o = 1,38 \text{ } \mu\text{m}^{-1}$.
 II) Considerînd că tranziția $t_{2g} \rightarrow e_g$ determină culoarea aluanului de
 crom, se poate calcula lungimea de undă a luminii absorbite: $\lambda = \tilde{\nu}^{-1} =$
 $= 1/1,74 \times 10^6 = 0,575 \times 10^{-6} \text{ m} = 575 \text{ nm}$. Cu datele cuprinse în anexa 10

se determină culoarea absorbită: verde-gălbui. Culoarea complexului
 este complementară: violet. Alaunul de crom are într-adevăr culoarea
 violet-închis.

2-273. Din valoarea E.S.C.C. se determină valoarea parametrului
 de scindare. În conformitate cu indicațiile din enunț, complexii pot fi
 tetraedrici sau octaedrici. Știind că în câmpul de simetrie octaedrică,
 fiecare electron d_e stabilizează configurația electronică cu o energie
 degajată egală cu $-2\Delta_o/5$, iar în câmpul tetraedric fiecare electron d_e
 destabilizează configurația cu $+2\Delta_o/5$ (fig. 180 și exercițiul 2-265),
 complexii nichelului sînt deci octaedrici. În aquacomplex, $\Delta_o = 5 \times$
 $\times 0,6758 \times 10^{-19}/2 = 1,689 \times 10^{-19} \text{ J}$. În ammincomplex $\Delta_o = 5 \times$
 $\times 0,8586 \times 10^{-19}/2 = 2,146 \times 10^{-19} \text{ J}$. Absorbția luminii este determinată
 de tranziția $t_{2g} \rightarrow e_g$. Se calculează lungimea de undă absorbită. Pentru
 aquacomplex, $\lambda = hc/\Delta_o = 6,625 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8 / 1,689 \times 10^{-19} = 11,76 \times$
 $\times 10^{-7} \text{ m} = 1176 \text{ nm}$. Se vede că absorbția maximă este în domeniul
 IR al spectrului, dar spectrul de absorbție al complexelor este un spectru
 de bandă și banda de absorbție se întinde pînă în domeniul vizibil,
 prezentînd o slabă absorbție în domeniul roșu al spectrului (roșu-pal).
 Complexul apare în culoarea complementară: verde-pal. Pentru ammin-
 complex, $\lambda = 926 \text{ nm}$. Maximul de absorbție este în IR foarte apropiat,
 iar banda de absorbție cuprinde și domeniul roșu-portocaliu. De aceea
 complexul prezintă o slabă culoare albastră-verzuie (vezi anexa 10).

2-274. a) Se calculează energia de cuplare în $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$: $C = 0,625 \times$
 $\times 1,60 \times 10^{-19} \times 6,02 \times 10^{23} \times 10^{-3} = 60,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Se vede că în toate cazuri
 $\Delta_o < C$, deci liganzii sînt generatori de câmp electrostatic slab. Simetria
 tetraedrică generează câmpuri de liganzi slabe (vezi și exercițiul 2-278).
 b) Se calculează lungimea de undă a luminii absorbite folosind relația:
 $\lambda = hcN/E$ (2-28); $\lambda = 6,625 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8 \times 6,023 \times 10^{23} \times 10^{-3}/E$
 $= 1,197 \times 10^{24}/E \text{ m}$. Pentru $[\text{CoCl}_4]^{2-}$, $\lambda = 1,197 \times 10^{24}/39,3 = 3,046 \times$
 $\times 10^{-6} \text{ m}$ sau 3046 nm . Pentru $[\text{CoBr}_4]^{3-}$, $\lambda = (1,197 \times 10^{24}/34,5) \times 10^{-5} =$
 $= 3469,5 \text{ nm}$. Pentru $[\text{CoI}_4]^{2-}$, $\lambda = 3594,5 \text{ nm}$ și pentru $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$,
 $\lambda = 2141,3 \text{ nm}$. Toți complexii absorb în domeniul IR îndepărtat, deci
 sînt incolori. c) Deoarece liganzii sînt generatori de câmp electrostatic
 slab, complexii au spin maxim și sînt paramagnetici.

2-275. Pentru parametrul de scindare dat corespunde o absorbție
 maximă la $\lambda = 793,6 \text{ nm}$, adică în lumina roșie. Banda de absorbție
 se extinde de o parte spre infraroșu (invizibil) și în cealaltă parte spre
 portocaliu. Culoarea complementară a complexului este albastră (vezi
 anexa 10). În absența câmpului de liganzi creat de moleculele de apă,
 orbitalii d sînt degenerați și nu se mai produc tranziții $d \leftrightarrow d$. Electronii
 pot efectua tranziții numai între orbitalii $3d$ și $4p$ (între două nivele
 de energie diferite), ceea ce necesită absorbție de energie mare, din
 domeniul uv. Sarea anhidră este în consecință incoloră.

2-276. Analizând valorile date, rezultă că în toate cazurile numărul de oxidare mai mare determină valori mai mari ale parametrului de scindare, o deplasare a lui λ către valori mici și respectiv o închidere a culorii, așa-numitul „efect batocrom”. De exemplu: **a)** pentru $[\text{MnF}_6]^{2-}$, cu Mn(IV) , $\lambda = 458,7 \text{ nm}$, complex galben, iar pentru $[\text{MnF}_6]^{4-}$, cu Mn(II) , $\lambda = 1\,190 \text{ nm}$, complex incolor; **b)** pentru $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, cu V(II) , $\lambda = 564,5 \text{ nm}$, complex roșu-purpuriu; pentru $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, cu V(III) , $\lambda = 793,7 \text{ nm}$, complex verde-albăstrui; **c)** pentru $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{2+}$, cu Cr(II) , $\lambda = 719,4 \text{ nm}$, complex verde-albăstrui; pentru $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3+}$, cu Cr(III) , $\lambda = 574,7 \text{ nm}$, complex violet, ca de exemplu în alaunii crom; **d)** pentru $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, cu Fe(II) , $\lambda = 295,9 \text{ nm}$ și pentru $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, cu Fe(III) , $\lambda = 285,7 \text{ nm}$, maximele benzilor de absorbție pentru ambii complecși se află în domeniul uv, complecșii fiind incolori, dar pentru Fe(II) λ este mai mic.

2-277. **a** și **b** — aceste fapte se datoresc semioocupării cu electroni a O.A. $3d$; $3d^5$ sau $3(d_{xy}^2)$ la cationii Fe^{3+} și Mn^{2+} , realizându-se simetria învelișului electronic, asupra căruia câmpul electrostatic al liganzilor are o influență mică și determină o scindare slabă; **c** — atomii posedă electroni neîmperecheați, care ar determina forțe repulsive puternice asupra legăturii metal-ligand, împiedicând formarea acestuia; **d** — complecșii analogi din seria a doua și a treia de tranziție (complecșii elementelor $4d$ și $5d$) înregistrează o creștere a parametrului de scindare de la o perioadă la alta, de exemplu în seria $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $\Delta_o = 2,3 \times 10^6 \text{ m}^{-1} < [\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $\Delta_o = 3,4 \times 10^6 \text{ m}^{-1} < [\text{Ir}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $\Delta_o = 4,1 \times 10^6 \text{ m}^{-1}$. Maximele se deplasează spre uv, pe măsură ce Z crește în grupă. Aceasta se explică prin faptul că învelișul electronic devine din ce în ce mai difuz, pe măsură ce raza ionică crește și câmpul electrostatic al liganzilor are influență din ce în ce mai puternică asupra acestuia, deformându-l din ce în ce mai tare, ceea ce determină creșterea parametrului de scindare.

2-278. **a)** $\Delta_p > \Delta_o \gg \Delta_T$; **b)** $\Delta_p > \Delta_o \gg \Delta_T$. Parametrul de scindare în câmp tetraedric este foarte mic, de aceea toți complecșii cu această simetrie au spin maxim (sînt complecși normali în accepțiunea M.L.V.), sînt paramagnetici și colorați. Pentru complecșii cu simetrie pătratică (plană), parametrul de scindare are valoarea mare și complecșii au spin minim, aproape în toate cazurile, chiar și pentru liganzi generatori de câmp electrostatic slab, cum este cazul anionilor halogenură (vezi cazul anionului bromură de la punctul a); complecșii sînt diamagnetici sau au un paramagnetism foarte slab, determinat de un singur electron necuplat, în cazul în care cationul conține în structura sa un număr impar de electroni. Marea majoritate a complecșilor pătratici sînt incolori, deoarece tranzițiile electronice se fac cu absorbție mare de energie (determinată de valoarea mare a lui Δ_p). Pentru complecșii octaedrici,

valoarea parametrului de scindare este intermediară între valoarea lui Δ_p și Δ_T (fiind mai aproape de valoarea lui Δ_p). În cazul liganzilor monoatomici și a celor poliatomici care conțin numai legături simple (excepțind liganzii care se coordonează cu atomul de azot și carbon), generatori de câmp electrostatic slab, complecșii octaedrici sînt de obicei cu spin înalt, paramagnetici și colorați, asemănători complecșilor tetraedrici. Complecșii octaedrici conținînd liganzi care se coordonează cu atomi de N sau C și cei care conțin legături multiple (adică liganzi generatori de câmp electrostatic intens) sînt complecși cu spin minim, diamagnetici sau slab paramagnetici și incolori, ca și complecșii pătratici.

2-279. **a)** Vezi fig. 181 și 186. **b)** Prin alungire, configurația octaedrică devine pătratică, plană. $\Delta_p \approx 1,3 \Delta_o \approx 1,3 \times 1,15 = 1,5 \text{ eV}$ (vezi și exercițiul 2-278). Prin comprimare, configurația devine liniară $\Delta_L \approx 2\Delta_o = 2,30 \text{ eV}$ (vezi fig. 186).

2-280. Urmează: 2) orbitalul d_{z^2} cu perechile simetrice ale liganzilor (fig. 186 a) la formarea O.M.L. σ , $\Psi_{\Sigma_z^2} = (1/2 \times 3^{1/2}) (2\sigma_z + 2\sigma_{-z} - \sigma_x - \sigma_{-x} - \sigma_y - \sigma_{-y})$ și O.M.A. σ^* , $\Psi_{\Sigma_z^2}^* = (1/2 \times 3^{1/2}) (-2\sigma_z - \sigma_x - \sigma_{-x} + \sigma_y + \sigma_{-y})$; 3) orbitalul $d_{x^2-y^2}$ cu perechile simetrice ale liganzilor (fig. 186 b), pentru O.M.L. σ , $\Psi_{\Sigma_{x^2-y^2}} = 1/2(\sigma_x + \sigma_{-x} - \sigma_y - \sigma_{-y})$ și pentru O.M.A. σ^* , $\Psi_{\Sigma_{x^2-y^2}}^* = 1/2(-\sigma_x - \sigma_{-x} + \sigma_y + \sigma_{-y})$, ambii orbi-

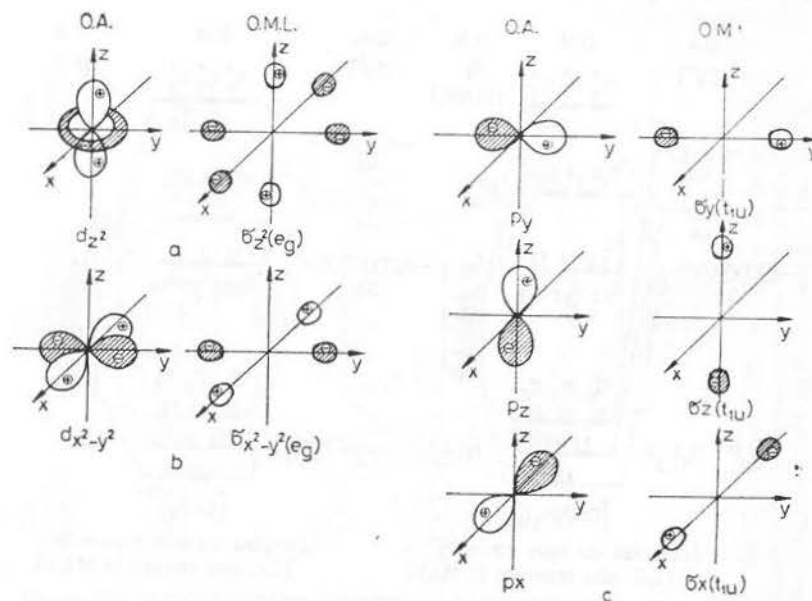


Fig. 186 O.M. în complecșii octaedrici (ex. 2-280)

tali fiind de simetrie E_g ; 4) pentru cei trei orbitali p_x, p_y, p_z , fiecare cu perechea sa de liganzi rezultă următorii O.M.L. de simetrie T_{1u} : $\Psi_{\Sigma p_z} = (1/2)^{1/2}(\sigma_z - \sigma_{-z})$ și $\Psi_{\Sigma p_z}^* = (1/2)^{1/2}(-\sigma_z + \sigma_{-z})$, $\Psi_{\Sigma p_y} = (1/2)^{1/2}(\sigma_y - \sigma_{-y})$ și $\Psi_{\Sigma p_y}^* = (1/2)^{1/2}(-\sigma_y + \sigma_{-y})$, $\Psi_{\Sigma p_x} = (1/2)^{1/2}(\sigma_x - \sigma_{-x})$ și $\Psi_{\Sigma p_x}^* = (1/2)^{1/2}(-\sigma_x + \sigma_{-x})$ (fig. 186 c). b) Legăturii π metal-ligand se pot forma atunci cînd ligandul conține legături π .

2-281. Diagramele din fig. 187 ilustrează energia relativă a O.M. în cei doi complecși. Deosebirea constă în densitatea electronică în O.M. T_{2g}^6 și E_g^0 : la complexul $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $T_{2g}^6 E_g^0$ la complexul $[\text{CoF}_6]^{3-}$, $T_{2g}^4 E_g^2$.

2-282. În diagrama din fig. 188 se reprezintă energia relativă a O.M. în complexul $\text{Mo}(\text{CO})_6$. Spre deosebire de complecșii din exercițiul 2-281 aici apar O.M. de tip π , care sînt populați cu electroni.

2-283. Vezi diagrama din fig. 189. Cele trei valori ale parametrului de scindare corespund tranzițiilor dintre orbitalii E_g^* și T_{2g} . Pentru Δ_1 corespunde $\lambda = 410,7 \text{ nm}$, absorbția este puternică în domeniul violet, culoarea complementară fiind galben-verzui. Pentru Δ_2 , corespunde $\lambda = 1695 \text{ nm}$ și pentru Δ_3 corespunde $\lambda = 2299 \text{ nm}$. Ambele fiind în domeniul IR al spectrului nu „colorează” complexul. Culoarea este determinată de primul maximum de absorbție, complexul este galben,

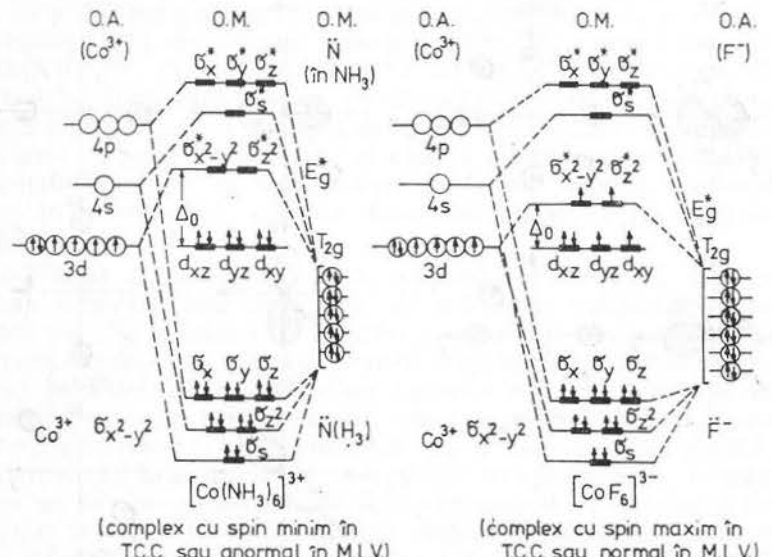


Fig. 187 Succesiunea O.A. și O.M. (nivelelor de energie) în complecșii octaedrici ai Co^{3+} (ex. 2-281)

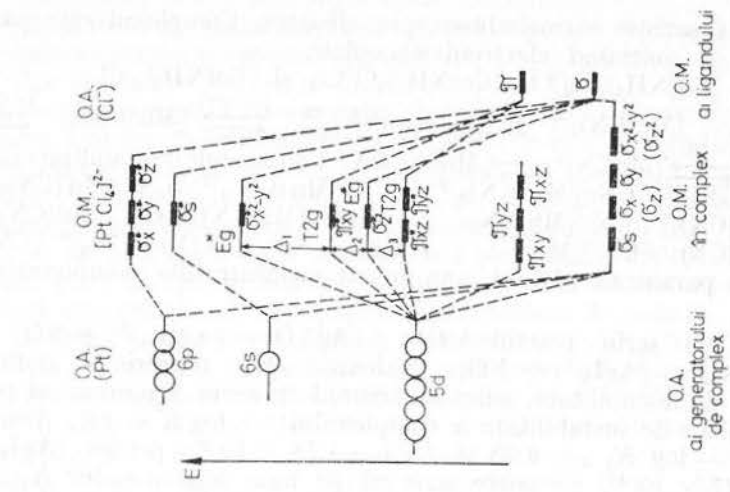


Fig. 189 Succesiunea O.M. (nivelelor de energie) și notațiile corespunzătoare, pentru complexul pătratic (plan) al PtCl_6^{2-} (ex. 2-283)

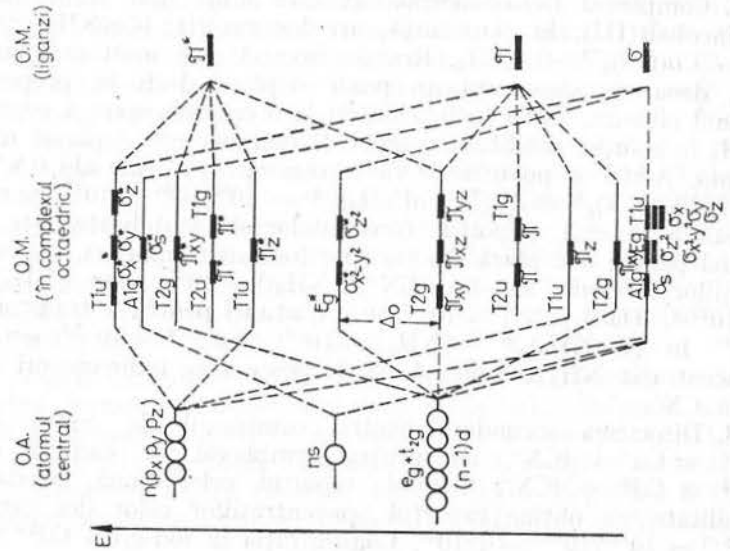


Fig. 188 Succesiunea O.M. (nivelelor de energie) și notațiile corespunzătoare, pentru complexul octaedric, $\text{Mo}(\text{CO})_6$, conținînd legături multiple (ex. 2-282)

banda de absorbție extinzându-se spre albastru. Complexul este paramagnetic, el conținând electroni necuplați.

2-284. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ și $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$.

2-285. $[\text{Mn}(\text{CN})_5]^{3-} \xrightleftharpoons{(-\text{CN}^-)} [\text{Mn}(\text{CN})_4]^{2-} \xrightleftharpoons{(-\text{CN}^-)} [\text{Mn}(\text{CN})_3]^- \xrightleftharpoons{(-\text{CN}^-)} [\text{Mn}(\text{CN})_2] \xrightleftharpoons{(-\text{CN}^-)} [\text{MnCN}]^+ \xrightleftharpoons{(-\text{CN}^-)} \text{Mn}^{2+} + \text{CN}^-$. Constantele de stabilitate sînt: $K_1 = [\text{Mn}(\text{CN})_5]^{3-}/[\text{CN}^-][\text{Mn}(\text{CN})_4]^{2-}$; $K_2 = [\text{Mn}(\text{CN})_4]^{2-}/[\text{CN}^-][\text{Mn}(\text{CN})_3]^-$; $K_3 = [\text{Mn}(\text{CN})_3]^-/[\text{CN}^-][\text{Mn}(\text{CN})_2]$; $K_4 = [\text{Mn}(\text{CN})_2]/[\text{CN}^-][\text{MnCN}]^+$; $K_5 = [\text{MnCN}]^+ / [\text{CN}^-][\text{Mn}^{2+}]$; $K_{1,2,3,4,5} = K_{1-5} = [\text{Mn}(\text{CN})_5]^{3-}/[\text{CN}^-]^5[\text{Mn}^{2+}]$. În paranteză pătrată s-au trecut concentrațiile componentelor în ion-g/l.

2-286. Se scriu reacțiile: $4\text{Br}^- + \text{AgNO}_3 \rightarrow [\text{AgBr}_4]^{3-} + \text{NO}_3^-$ și $4\text{I}^- + \text{AgNO}_3 \rightarrow [\text{AgI}_4]^{3-} + \text{NO}_3^-$. Valoarea pK reprezintă indicele constantei de instabilitate, adică logaritmul cu semn schimbat al constantei globale de instabilitate a complexului: $-\log K = pK$. Pentru $[\text{AgBr}_4]^{3-}$, $-\log K_{1-4} = 8,75$ și $K_{1-4} = 1,78 \times 10^{-9}$; pentru $[\text{AgI}_4]^{3-}$, $K_{1-4} = 3,17 \times 10^{-15}$. Se poate scrie că pe baza legii maselor $K_{1-4} = [\text{NO}_3^-][\text{AgBr}_4]^{3-}/[\text{AgNO}_3][\text{Br}^-]^4$ și $K_{1-4} = [\text{NO}_3^-][\text{AgI}_4]^{3-}/[\text{AgNO}_3][\text{I}^-]^4$. Constantele de stabilitate corespunzătoare sînt: $K_{1-4} = 1/1,78 \times 10^{-9} = 5,62 \times 10^8$ pentru $[\text{AgBr}_4]^{3-}$ și $3,15 \times 10^{14}$ pentru $[\text{AgI}_4]^{3-}$. Știind că $[\text{Br}^-] = [\text{I}^-]$, se scrie $[\text{AgBr}_4]^{3-}/[\text{AgI}_4]^{3-} = 5,62 \times 10^8 / 3,15 \times 10^{14} \approx 1/560\,000$. Concentrația tetraiodoargentatului este de aproximativ 560 000 ori mai mare decît a tetrabromoargentatului în condițiile date.

2-287. Complexul hexacianocobaltat este mult mai stabil decît hexaammincobalt(III), în consecință, are loc reacția: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} + 6\text{CN}^- \rightarrow [\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-} + 6\text{NH}_3$. Reacția inversă este mult mai puțin probabilă, deoarece amoniacul nu poate deplasa decît în proporție mică anionul cianură, astfel încît, chiar și la o creștere mare a concentrației NH_3 în soluție, echilibrul reacției de mai sus este deplasat mult spre dreapta. Astfel se poate scrie că la concentrații egale ale CN^- și NH_3 , $[\text{NH}_3]^6[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{CN}^-]^6[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} = 10^{62}/10^{35} = 10^{27}$, pe cînd pentru reacția inversă, raportul constantelor de stabilitate este de 10^{-27} . Astfel pentru a deplasa reacția spre formarea amminei, raportul concentrațiilor trebuie să fie: $[\text{CN}^-]^6/[\text{NH}_3]^6 = 10^{27}$, iar $[\text{NH}_3] = [\text{CN}^-]/10^{27/6}$. Dacă $[\text{CN}^-] = 10^{-3}$ ion g/l, atunci pentru a transforma $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ în $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{NH}_3] = 10^{-3} \times 10^{-27/6} = 10^{-7,5}$ ion-g/l, adică concentrația NH_3 trebuie să fie de peste zece milioane ori mai mare ca a CN^- .

2-288. Disocierea secundară pentru complexul de cupru este $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-} \rightleftharpoons \text{Cu}^+ + 4\text{CN}^-$, iar pentru complexul de cadmiu este $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + 4\text{CN}^-$. Făcînd raportul celor două constante de instabilitate, se obține raportul concentrațiilor celor doi cationi $[\text{Cu}^+]/[\text{Cd}^{2+}] = 10^{-30}/10^{-17} = 1:10^{13}$. Concentrația în ion-g/l a Cd^{2+} este

cu treisprezece ordine mai mare decît concentrația Cu^+ . Din produsele de solubilitate ale sulfurilor se determină raportul concentrațiilor celor doi cationi pentru o concentrație egală de anion sulfură $[\text{Cu}^+]/[\text{Cd}^{2+}] = (2,5 \times 10^{-48})^{1/2}/7,9 \times 10^{-27} = 1,58 \times 10^{-24}/7,9 \times 10^{-27} = 1:5000$. Pentru ca o anumită concentrație de anion sulfură să determine precipitarea ambilor cationi, cadmiul trebuie să fie în concentrație mai mare decît cuprul de cinci mii ori. În realitate, în amestecul dat, raportul dintre concentrația celor doi cationi este de $1:10^{13}$, deci, concentrația anionilor sulfură, necesară precipitării cadmiului este de $10^{13}/5 \times 10^3 = 2 \times 10^9$ mai mică decît cea necesară precipitării cuprului. De aceea la adăugare de apă de hidrogen sulfurat, în care concentrația anionului sulfură este relativ mică, precipită numai sulfura de cadmiu.

2-289. Disocierea secundară a complexului este $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3$. Constanta globală de instabilitate se calculează din ecuația legii maselor aplicată reacției de mai sus: $K_{1,2} = [\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2/[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$. Notînd cu α coeficientul de disociere și cu c — concentrația inițială a complexului la echilibru se poate scrie ecuația pentru concentrația ionilor: $K_{1,2} = c^2\alpha^3/(1-\alpha)$. Făcînd înlocuirile se obține: $K_{1,2} = (10^{-2})^2(8,1 \times 10^{-4})^3/(1-8,1 \times 10^{-4}) = 5,31 \times 10^{-14}$.

2-290. Disocierea secundară este $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3$. Constanta de echilibru a reacției de disociere secundară sau constanta de instabilitate, se scrie în baza legii maselor $[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4/[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}] = K_{1-4}$. Notînd cu α concentrația fiecărui ion rezultat se poate scrie $c^4\alpha^5/(1-\alpha) = K_{1-4}$ unde c — concentrația inițială a complexului. Pentru a nu se ajunge la o ecuație de gradul cinci a cărei soluție se obține greu, se consideră neglijabil termenul de la numitor și se scrie $c^4\alpha^5 = K_{1-4}$. Se calculează concentrația (c). În 100 ml soluție 1N de CuSO_4 există 0,05 moli Cu^{2+} . Pentru fiecare mol se adaugă 4 moli NH_3 , ceea ce în total reprezintă 0,2 mol NH_3 sau $0,2 \times 17 = 3,40$ g NH_3 . Aceștia sînt cuprinși în soluția de 1,89%. Amoniacul adăugat este: $3,4 \times 100/1,89 = 179,90$ g, adică $179,9/0,99 = 181,7$ ml. Volumul total de soluție este de 281,7 ml și conține 0,05 moli de $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. În ion-g/l, aceasta reprezintă $1000 \times 0,05/281,7 = 0,1175$ ion-g/l complex.

Se calculează $\alpha = (10^{-12}/0,1175^4)^{1/5} = 2,207 \times 10^{-2}$. Cantitatea ionilor de cupru din soluție este de $\alpha c = 2,207 \times 10^{-2} \times 5 \times 10^{-2} = 1,103 \times 10^{-3}$ ion-g/l sau $1,103 \times 10^{-3} \times 63,54 = 0,070$ g Cu^{2+} /l, sau $0,070 \times 10^{-3} \times 281,7 \approx 0,02$ g Cu^{2+} în probă.

2-291. Cele două soluții conțin cantitatea stoechiometric necesară pentru formarea complexului $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$. Volumul se dublează față de volumul inițial. De exemplu peste 1 l soluție AgNO_3 se adaugă 1 l soluție NH_3 . Se obțin 2 l soluție 0,5 N de complex amoniacal. Notînd cu α concentrația ionilor rezultați din disocierea secundară a complexului se poate scrie: $K_{1,2} = [\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2/[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = c^2\alpha^3/(1-\alpha)$, sau, ne-

glijind termenul al doilea la numitor, $K_{1,2} = c^2 \alpha^3$. Din valoarea pK se determină $K_{1,2} = 6,3 \times 10^{-8}$. Concentrația inițială a complexului format, nedisociat este 0,05 mol/l. În acest caz, $[Ag^+] = \alpha c$, se calculează $\alpha = (K_{1,2}/c^2)^{1/3} = (6,3 \times 10^{-8}/0,05^2)^{1/3} = 2,93 \times 10^{-2}$, iar $[Ag^+] = 2,93 \times 10^{-2} \times 5 \times 10^{-2} = 1,465 \times 10^{-3}$ ion-g/l sau $1,465 \times 10^{-3} \times 107,9 = 0,157$ g/l.

2-292. a) $\lambda = 730 \text{ nm} \rightarrow \lambda = 303,0 \text{ nm}$; din albastru-verzui devine incolor. b) $\lambda = 96,15 \text{ nm} \rightarrow \lambda = 729,9 \text{ nm}$; din incolor devine verzui. c) $\lambda = 719 \text{ nm} \rightarrow \lambda = 575 \text{ nm}$. Din albastru-verzui trece în albastru-violet.

K. Aspecte energetice ale legăturii chimice

2-293. Din tabele rezultă că toate procesele de formare a cationilor și anionilor, prin transfer de electroni, sînt endoterme, adică necesită aport de energie, deoarece pentru toate cazurile $E_i > A$.

2-294. Pentru ca să se poată produce transferul de electroni este necesar un aport de energie, egal cu diferența dintre energia de ionizare a cesiului și afinitatea pentru electron a clorului: $E_i(\text{Cs}) + A(\text{F}) = 3,89 + (-3,78) = +0,11 \text{ eV}$. Aplicînd relația pentru energia potențială a atracției coulombiene: $U = -e^2/4\pi\epsilon_0 r$ (relația 2-16), se calculează r , înlocuind în relație $U = -0,11 \text{ eV}$: $r = -e^2/4\pi\epsilon_0 U = -1,60 \times 10^{-19}/4 \times 3,14 \times 8,85 \times 10^{-12} \times 0,11 = 130,8 \times 10^{-10} \text{ m}$; $130,7/1,81 = 72,2$ ori raza anionului Cl^- . Pentru NaCl , $E = 5,14 + (-3,78) = 1,36 \text{ eV}$; $r = -1,60 \times 10^{-19}/4 \times 3,14 \times 8,85 \times 10^{-12} \times 1,36 = 10,57 \times 10^{-10} \text{ m}$; $10,57/1,81 = 5,8$ ori raza ionică a Cl^- . Deficitul energetic se compensează cu energia degajată la apropierea ionilor (energia atracției electrostatice). Cu cît deficitul este mai mare, ionii trebuie să se apropie mai mult, pentru ca energia interacțiunii atractive să compenseze energia cheltuită la transferul electronului.

2-295. Se calculează energia interacțiunii dintre ioni la distanța de echilibru. Se aplică relația 2-16, $U = (1,60 \times 10^{-19})^2/4 \times 3,14 \times 8,85 \times 10^{-12} \times 2,91 \times 10^{-10} = 7,91 \times 10^{-19} \text{ J} = 4,94 \text{ eV}$. Din această se scade energia consumată pentru transferul de electroni (vezi exercițiul 2-294 sau anexele 3 și 4): $4,94 - 0,11 = 4,83 \text{ eV}$. Se calculează energia corespunzătoare pentru un mol de substanță (în $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$): $4,83 \times 1,60 \times 10^{-19} \times 6,02 \times 10^{23} \times 10^{-3} = 465,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Aceasta reprezintă energia degajată la formarea unui mol de CsCl gazos. Pentru NaCl , $U = (1,60 \times 10^{-19})^2/4 \times 3,14 \times 8,85 \times 10^{-12} \times 2,36 \times 10^{-10} = 9,75 \times 10^{-19} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 6,10 \text{ eV}$. Din aceasta se scade energia cheltuită pentru transferul electronului (calculată în exercițiul 2-294): $6,10 - 1,36 = 4,74 \text{ eV}$. Se calculează energia degajată ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$):

$4,74 \times 1,60 \times 10^{-19} \times 6,02 \times 10^{23} \times 10^{-3} = 456,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Energia degajată la formarea unui mol de NaCl gazos este numai cu puțin mai mică decît la formarea CsCl .

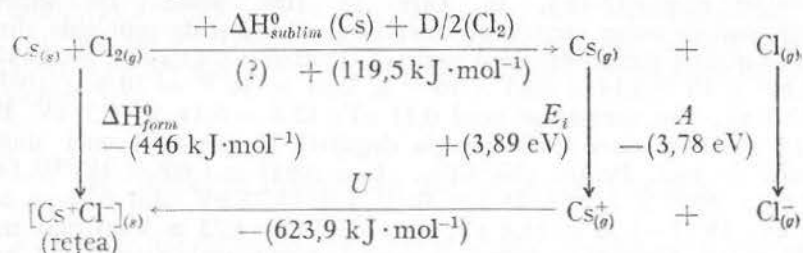
2-296. Pentru un sistem (ipotetic) format din două perechi de ioni, energia degajată se calculează cu relația, $U = -(4e^2/4\pi\epsilon_0 r) + [2e^2/(2r)^{1/2} 4\pi\epsilon_0 r] = -0,647 e^2/\pi\epsilon_0 r$ (2-16'), în care se ține seama de atracția dintre ionii de semn contrar (termenii cu minus) și de repulsiile dintre ionii de același semn (termenul pozitiv). Pentru $(\text{Cs}^+\text{Cl}^-)_2$, $U = 0,647 \times 1,60^2 \times 10^{-38}/3,14 \times 8,85 \times 10^{-12} \times 2,91 \times 10^{-10} = 20,5 \times 10^{-19} \text{ J} = 12,8 \text{ eV}$. Din aceasta se scad 0,11 eV: $12,8 - 0,11 \approx 12,7 \text{ eV}$. Este de 2,6 ori mai mare decît energia degajată la formarea unei singure perechi de ioni. Pentru $(\text{Na}^+\text{Cl}^-)_2$, $U = 0,647 \times 1,60^2 \times 10^{-38}/3,14 \times 8,85 \times 10^{-12} \times 2,36 = 25,2 \times 10^{-19} \text{ J} = 15,75 \text{ eV}$, din care se scad 1,36 eV, $15,77 - 1,36 = 14,4 \text{ eV}$. Este de $14,4 : 4,73 \approx 3$ ori mai mare decît energia degajată la formarea unei singure perechi și este mai mare decît energia degajată la formarea $(\text{Cs}^+\text{Cl}^-)_2$, deoarece distanța internucleară este mai mică și ionii se apropie mai mult, eliberînd o cantitate mai mare de energie.

2-297. a) Energia de rețea pentru NaCl este, $U = -[6,023 \times 10^{23} \times 1,747 \times (1,602 \times 10^{-19})^2 \times 10^{-3}/4 \times 3,14 \times 8,854 \times 10^{-12} \times 2,81 \times 10^{-10}] (1 - 1/8,7) = -764,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. b) Energia de rețea pentru CsCl este $U = -[6,023 \times 10^{23} \times 1,763 \times (1,602 \times 10^{-19})^2 \times 10^{-3}/4 \times 3,14 \times 8,854 \times 10^{-12} \times 3,56 \times 10^{-10}] (1 - 1/11) = -625,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. c) În NaCl energia de rețea este mai mare, deoarece distanța internucleară de echilibru este mai mică. d) Temperatura de topire a NaCl este mai înaltă, deoarece energia de rețea (care exprimă tăria legăturii dintre ioni) este mai mare. Pentru combinații analoage cum sînt halogenurile metalelor alcaline, energia de rețea crește cu descreșterea razei cationului și temperatura de topire este cu atît mai mare cu cît raza cationului este mai mică. Pentru clorurile metalelor alcaline se poate scrie că temperatura de topire descrește în șirul: $\text{NaCl} (801) > \text{KCl} (776) > \text{RbCl} (715) > \text{CsCl} (646)$. În paranteză se dau T_f în $^\circ\text{C}$. Referitor la energiile de interacțiune dintre doi ioni, a căror valoare pentru NaCl ($456,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) și CsCl ($465,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) au fost calculate în exercițiul 2-295, ele sînt mai mici, deoarece țin seama de o singură vecinătate, iar valoarea pentru CsCl este mai mare, legătura avînd un caracter electrostatic mai pronunțat.

2-298. Problema este pusă greșit. Deși transferul de electroni se produce numai la apropierea dintre atomi la o distanță suficient de mare pentru ca energia atracției electrostatice să compenseze deficitul energetic care se ivește în procesul de transfer al electronului, îndepărtarea ionilor nu determină reîntoarcerea electronului la atomul metalic, deoarece ambele configurații ionice, atît configurația cationului, cît

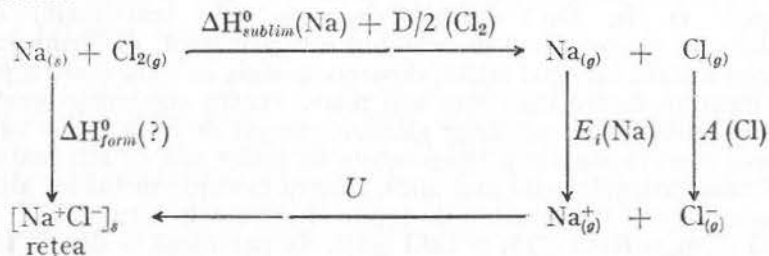
și a anionului, sînt mai stabile (sau chiar mult mai stabile) decît configurațiile atomice. În cazul NaCl, reîntoarcerea electronului la Na^+ se face de obicei prin metode electrochimice (reducerea catodică a Na^+) și oxidarea anodică a Cl^-).

2-299. Se reprezintă schema ciclului Haber-Born:



Se scrie relația de calcul 2-17, $\Delta H_{\text{form}}^0(\text{CsCl}) = \Delta H_{\text{sublim}}^0(\text{Cs}) + 1/2 D + E_i + A + U$; de unde $\Delta H_{\text{sublim}}^0(\text{Cs}) = \Delta H_{\text{form}}^0(\text{CsCl}) - 1/2 D - E_i - A - U$. Înlocuind valorile se obține: $\Delta H_{\text{sublim}}^0(\text{Cs}) = -446 - 239/2 - 0,11 \times 1,60 \times 10^{-19} \times 6,02 \times 10^{23} \times 10^{-3} + 623,9 = 53,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Valoarea calculată este ceva mai mică decît cea determinată experimental, dar este de același ordin și prezintă o concordanță satisfăcătoare.

2-300. Se reprezintă schema ciclului Haber-Born pentru clorura de sodiu:



Se scrie relația de calcul pentru: $\Delta H_{\text{form}}^0 = \Delta H_{\text{sublim}}^0 + D/2 + E_i(\text{Na}) + A(\text{Cl}) + U = 108,8 + 239/2 + 5,14 \times 1,602 \times 10^{-19} \times 6,02 \times 10^{23} \times 10^{-3} - 3,78 \times 1,602 \times 10^{-19} \times 6,02 \times 10^{23} \times 10^{-3} - 762,5 = -402,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Această valoare concordă foarte bine cu cea obținută prin măsurători experimentale.

2-301. Se calculează cu ajutorul relației 2-18. Pentru NaCl și CsCl, calculele sînt date în exercițiul 2-297. Pentru celelalte halogenuri se calculează în același mod. Pentru LiCl, $U = -[6,023 \times 10^{23} \times 1,747 \times (1,602 \times 10^{-19})^2 \times 10^{-3}/4 \times 3,14 \times 8,854 \times 10^{-12} \times 2,57 \times 10^{-10}](1-1/7) = -809,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Pentru KCl, $U = -687,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ pentru RbCl, $U = -663,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Pentru CsCl, $U = -624,7$.

Se vede că energia de rețea scade mult de la LiCl la NaCl și la KCl, apoi scade mai lent, pe măsură ce raza cationului crește mai lent. Se poate scrie $\text{LiCl} (-809,5) \gg \text{NaCl} (-762,5) \gg \text{KCl} (-687,7) > \text{RbCl} (-663,1) > \text{CsCl} (-624,7)$. Entalpiile de formare ale rețelei se calculează cu ciclul Haber-Born, după modelul din exercițiul 2-299 și 2-300.

2-302. Se calculează cu ajutorul relației 2-18 energia de rețea pentru halogenurile de rubidiu. Pentru RbF, $U = -[6,023 \times 10^{23} \times 1,746 \times (1,602 \times 10^{-19})^2 \times 10^{-3}/4 \times 3,14 \times 8,854 \times 10^{-12} \times 2,82 \times 10^{-10}](1-1/8,5) = -759,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; pentru RbCl, $U = -663,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (vezi exercițiul 2-301); pentru RbBr, $U = -[2,42567 \times 10^3/3,43](1-1/10) = -636,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; pentru RbI, $U = -[2,42567 \times 10^3/3,66](1-1/11) = -602,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Rezultă că energia de rețea scade pe măsură ce raza anionului crește, putîndu-se scrie pentru halogenurile de rubidiu șirul descrescător al energiilor de rețea: $\text{RbF} \gg \text{RbCl} > \text{RbBr} > \text{RbI}$; acesta coincide cu șirul descrescător al temperaturilor de topire, care depind direct de energia de rețea. Ținînd cont de aceste rezultate și de cele obținute în exercițiul 2-301, se poate trage concluzia că energia de rețea, și implicit temperaturile de topire ale substanțelor ionice analoage, descrește paralel cu creșterea atît a razei cationului cît și a razei anionului.

2-303. Răspuns corect: c.

2-304. a) $\text{CsF}(684) > \text{CsCl}(646) > \text{CsBr}(636) > \text{CsI}(621)$; **b)** $\text{NaF}(992) > \text{KF}(880) > \text{RbF}(760) > \text{CsF}(684) > \text{FrF}$. În paranteză s-au dat temperaturile de topire în grade Celsius. Vezi și răspunsurile la exercițiile 2-301 și 2-302. Asemenea șiruri se pot stabili numai pentru substanțele la care se pot lua în considerație în exclusivitate interacțiunile electrostatice, neglijîndu-le pe cele cuantice. În caz contrar, influența celorlalte interacțiuni poate modifica valoarea energiilor de rețea.

2-305. Se calculează cu ajutorul relației 2-18. Pentru LiF, $U = -[6,023 \times 10^{23} \times 1,746 \times (1,602 \times 10^{-19})^2 \times 10^{-3}/4 \times 3,14 \times 8,854 \times 10^{-12} \times 2,31 \times 10^{-10}](1-1/7) = -900,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Pentru MgF_2 , $z_+ = 2$ și $U = -[6,023 \times 10^{23} \times 4,816 \times 2 \times (1,602 \times 10^{-19})^2 \times 10^{-3}/4 \times 3,14 \times 8,854 \times 10^{-12} \times 3,08 \times 10^{-10}](1-1/6) = -3618 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. La fluorura de magneziu, pentru care rețeaua cristalină este mai compactă (constanta lui Madelung mai mare și sarcina cationului este dublă, $z_+ = 2$), energia de rețea este de patru ori mai mare ca la fluorura de litiu (raza celor doi cationi este foarte apropiată ca valoare, pentru Li^+ , $r_+ = 0,60 \times 10^{-10} \text{ m}$ și pentru Mg^{2+} , $r_+ = 0,65 \times 10^{-10} \text{ m}$). Temperatura de topire a MgF_2 trebuie să fie cu cîteva sute de grade mai mare decît temperatura de topire a LiF. Valorile determinate experimental ale punctelor de topire sînt de 780°C pentru LiF și de 1396°C pentru MgF_2 , aceasta din urmă fiind aproape dublă.

2-306. Se calculează cu ajutorul relației 2-18 energia de rețea pentru MgO, pentru care $z_+ = 2$ și $z_- = 2$; $U = -[6,023 \times 10^{23} \times 4,5 \times 10^{-10} \times (1,602 \times 10^{-19})^2 \times 10^{-3}/4 \times 3,14 \times 8,854 \times 10^{-12} \times 2,05 \times 10^{-10}](1-1/8) \approx 10\,679 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Comparând cu valoarea de 3 618 pentru MgF_2 (vezi exercițiul 2-305), se vede că, pentru oxidul de magneziu, energia de rețea este de cca 3 ori, adică cu peste 7 000 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ mai mare decât la fluorură, ceea ce determină valoarea mult mai mare a temperaturii de topire. Totodată rezultă că atât sarcina cationului, cât și a anionului influențează puternic energia de rețea și punctul de topire, ambele crescând paralel cu creșterea lui z_+ și z_- .

2-307. a) LiH (ionică); B_2H_6 , CH_4 , PH_3 și HCl (moleculare); b) Na_2O , MgO și Al_2O_3 (ionice); P_4O_{10} , $(\text{SO}_3)_3$, Cl_2O_7 (moleculare); c) CsF , BaF_2 , LaF_3 , HfF_4 (ionice); TaF_5 , WF_6 (moleculare).

2-308. Sînt eronate afirmațiile: d) (în BaO , atât z_+ cât și z_- sînt duble față de sarcinile ionilor în CsCl și deci BaO are temperatura de topire mult mai înaltă. În plus, raza Cl^- este mai mare decât raza O^{2-} și raza Cs^+ este mai mare decât raza Ba^{2+} , ceea ce influențează energia de rețea în același sens, adică determină valori mai mari pentru P_t al BaO); e) fluorurile metalelor alcaline sînt ionice și au temperaturi de topire mari, de ordinul sutelor de grade. Minimele P_t (și P_f) aparțin halogenurilor moleculare ale elementelor principale și tranzitionale, aflate în stări de oxidare maxime, de exemplu PF_5 , VF_5 , SeF_6 , SF_6 , MoF_6 , IF_7 , ReF_7 etc.

2-309. Se calculează cu relația: $\Delta H_{\text{dizolv}} = \Delta H_{\text{solv}} - U(2-19)$, sau $\Delta H_{\text{dizolv}} = \Delta H_{\text{hidr}} - U(2-19)$. Pentru LiCl , $\Delta H_{\text{dizolv}} = -(518 + 368) + 809,5 = -76,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, pentru NaCl , $-(410 + 368) + 762,5 = -15,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, pentru KCl , $-(322 + 368) + 687,7 = -2,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Pe măsură ce raza cationului crește, energia de solvatare (hidratare) scade și scade în același sens efectul exoterm al dizolvării, și anume $\text{LiCl} \gg \text{NaCl} > \text{KCl}$.

2-310. Valorile energiilor de rețea (calculate în exercițiul 2-305) sînt de 900 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pentru LiF și de 3 618 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pentru MgF_2 . Ecuațiile pentru calcularea energiilor de hidratare se bazează pe relația (2-19) și se pot scrie astfel:

$\Delta H_{\text{dizolv}}(\text{LiF}) = \Delta H_{\text{solv}}(\text{F}^-) + \Delta H_{\text{solv}}(\text{Li}^+) - U$; $\Delta H_{\text{dizolv}}(\text{MgF}_2) = 2 \Delta H_{\text{solv}}(\text{F}^-) + \Delta H_{\text{solv}}(\text{Mg}^{2+}) - U$ și $\Delta H_{\text{solv}}(\text{F}^-) = \Delta H_{\text{solv}}(\text{Li}^+) - 12,6$. Înlocuind, rezultă:

$$-125,8 = \Delta H_{\text{solv}}(\text{Li}^+) - 12,6 + \Delta H_{\text{solv}}(\text{Li}^+) + 900 \quad (\text{A})$$

$$-208,2 = -2[\Delta H_{\text{solv}}(\text{Li}^+) - 12,6] + \Delta H_{\text{solv}}(\text{Mg}^{2+}) + 3\,618 \quad (\text{B})$$

Din A rezultă $\Delta H_{\text{solv}}(\text{Li}^+) = -(125,8 + 900 - 12,6)/2 = -506,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Din B rezultă $\Delta H_{\text{solv}}(\text{Mg}^{2+}) = -208,2 - 3\,618 + 2 \times 506,6 - 2 \times 12,6 = -2\,838 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Afirmația din enunț este corectă, cationul Mg^{2+} , care are sarcina dublă față de sarcina litiului, se hidratează mult mai puternic.

2-311. a) Se calculează cantitatea de căldură degajată la dizolvarea sărurilor în apă; pentru LiCl , $-(21,2/42,4) \times 77,5 = -38,75 \text{ kJ}$, pentru NaCl , $-(29,2/58,4) \times 16,5 = -8,25 \text{ kJ}$, pentru KCl , $-(37,3/74,5) \times 2,3 = -1,15 \text{ kJ}$. Deși în fiecare din vase se dizolvă cîte 0,5 moli de sare, cantitatea de căldură degajată scade mult de la vasul care conține LiCl la cel cu KCl , datorită hidratării din ce în ce mai slabe a cationului, pe măsură ce raza acestuia crește.

2-312. Se calculează entalpia de dizolvare a MgF_2 , $\Delta H_{\text{dizolv}} = -208,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Căldura degajată la dizolvarea MgF_2 este: $-(15,6/62,3) \times 208,2 = -52,1 \text{ kJ/kg}$. Această cantitate de căldură se transmite celor $0,500 \times 1,2 = 0,6 \text{ kg}$ soluție. Cantitatea de căldură transmisă unui kg de soluție este $52,1/0,6 = 86,8 \text{ kJ/kg}$. Se aplică relația 2-22, $Q = \bar{c}_s(t_2 - t_1)$, unde Q este cantitatea de căldură absorbită, $\bar{c}_s$ este căldura specifică medie și $t_2 - t_1$ diferența dintre temperatura finală și cea inițială a soluției. Se determină t_2 cu relația $Q/\bar{c}_s + t_1 = t_2$; $t_2 = (86,8/4,2) + 14 = 34,7^\circ\text{C}$.

2-313. a) Pentru CuCl , $(0,96 + 1,81) \times 10^{-10} = 2,77 \times 10^{-10} \text{ m}$, scurtarea este de $(2,77 - 2,34) \times 10^{-10} = 0,43 \times 10^{-10} \text{ m}$. Pentru CuBr , $(0,96 + 1,95) \times 10^{-10} = 2,91 \times 10^{-10} \text{ m}$, scurtarea este de $(2,91 - 2,46) \times 10^{-10} = 0,45 \times 10^{-10} \text{ m}$. Pentru CuI , $(0,96 + 2,16 - 2,53) \times 10^{-10} = 0,59 \times 10^{-10} \text{ m}$, scurtarea distanței interionice din rețea față de suma razelor anionului și cationului la CuI este cea mai mare, datorită faptului că anionul iodură (I^-) prezintă polarizabilitatea cea mai mare, avînd raza ionică cea mai mare, ceea ce determină valori relativ mari ale forțelor de dispersie și caracter parțial covalent al legăturii. b) Se calculează energia de rețea pentru CuI . Cu cele două valori ale distanței interionice: $U = -[6,023 \times 10^{23} \times 1,638 \times (1,60 \times 10^{-19})^2 \times 10^{-3}/4 \times 3,14 \times 8,854 \times 10^{-12} \times 2,53 \times 10^{-10}](1 - 1/9) = 799,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ și $U = (2,2756 \times 10^3/3,12)(1 - 1/9) = 648,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Con tracția rețelei determină o creștere a energiei de rețea cu $(799,5 - 648,3) = 151,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, ceea ce reprezintă cca 21% față de media celor două valori. c) Con tracția cea mai mică a distanței interionice se observă la CuCl pentru care caracterul covalent al legăturii este cel mai scăzut, deoarece polarizabilitatea anionului clorură este cea mai mică (are raza ionică cea mai mică). Prin urmare, solubilitatea CuCl este cea mai mare, fapt confirmat de datele experimentale.

2-314. a) Se calculează energia de rețea cu ajutorul relației 2-18. Pentru AgF , $U = -[6,02 \times 10^{23} \times 1,7 \times 1,6^2 \times 10^{-38} \times 10^{-3}/4 \times 3,14 \times 8,85 \times 10^{-12} \times 2,46 \times 10^{-10}](1 - 1/8,5) = -845 \text{ kJ}\cdot\text{mol}$; pentru

AgCl, $U = -2,0777 \times 10^3/2,77 = -750,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; pentru AgBr, $U = -2,0777 \times 10^3/2,88 = -721,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. **b)** Se calculează cu ajutorul relației 2-13" interacțiunile cuantice pentru AgBr, la care acestea au valoarea cea mai mare, datorită polarizabilității relativ mari a anionului (Br^-). Se iau în considerație următoarele interacțiuni: Ag—Br, Br—Br și Ag—Ag. Pentru Ag—Br, $U_L = -3 \times 1,9 \times 10^{-30} \times 4,24 \times 10^{-30} \times 21,48 \times 21,6 \times 1,60 \times 10^{-19} \times 2,25 \times 6,02 \times 10^{23} \times 10^{-3}/(21,48 + 21,60) \times 2,88^6 \times 10^{-60} = 49,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; pentru interacțiunile Br—Br, $U_L = -3 \times 4,24^2 \times 10^{-60} \times 21,6 \times 2,25 \times 1,6 \times 10^{-19} \times 6,02 \times 10^{23} \times 10^{-3}/4 \times 2,88^6 \times 10^{-60} = 110,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; pentru interacțiunile Ag—Ag, $U_L = -3 \times 1,9^2 \times 10^{-60} \times 21,48 \times 2,25 \times 1,6 \times 10^{-19} \times 6,02 \times 10^{23} \times 10^{-3}/4 \times 2,88^6 \times 10^{-60} = 22,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. În total, interacțiunile de dispersie reprezintă: $49,3 + 110,6 + 22,1 = 182,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Adăugându-le la energia interacțiunilor de schimb (ionice), se obține: $721,4 + 182 = 903,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, valoare care concordă bine cu cea experimentală. Interacțiunile cuantice (de dispersie) reprezintă aproximativ 20% din interacțiunile atractive în rețeaua AgBr. La AgF și AgCl, contribuția interacțiunilor cuantice este mai mică, datorită polarizabilității mai reduse a anionului, dar nicio dată nu este nulă. Astfel, din diferența dintre valoarea calculată și cea experimentală a energiei de rețea, pentru AgCl, se prevede faptul că interacțiunile neelectrostatice reprezintă $916,9 - 750 = 166,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, iar pentru AgF $967,2 - 844,5 = 122,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, valoarea lor scăzând de la AgBr la AgF, pe măsură ce polarizabilitatea anionului scade. **c)** Pentru AgF, $r(\text{Ag}^+) + r(\text{F}^-) = (1,26 + 1,36) \times 10^{-10} \text{ m} = 2,62 \times 10^{-10} \text{ m}$; $\Delta r = (2,62 - 2,46) \times 10^{-10} = 0,16 \times 10^{-10} \text{ m}$; pentru AgCl, $(1,26 + 1,81) \times 10^{-10} = 3,07 \times 10^{-10}$ și $\Delta r = (3,07 - 2,77) \times 10^{-10} = 0,30 \times 10^{-10} \text{ m}$; pentru AgBr, $(1,26 + 1,95) \times 10^{-10} = 3,21 \times 10^{-10} \text{ m}$; $\Delta r = (3,21 - 2,88) \times 10^{-10} = 0,33 \times 10^{-10} \text{ m}$. Cum era de așteptat, contracția cea mai puternică a razelor ionice se produce în rețeaua AgBr, în care forțele de polarizație sînt cele mai puternice (vezi punctul b) **d)** AgBr are solubilitatea cea mai mică.

2-315. a) Solubilitatea scade astfel: $\text{AgF} \gg \text{AgCl} > \text{AgBr} > \text{AgI}$ (vezi și exercițiul 2-314); **b)** $\text{LiCl} < \text{NaCl} < \text{KCl} < \text{RbCl}$ (vezi și exercițiul 2-301); **c)** $\text{Na}_2\text{S} > \text{CaS} > \text{Al}_2\text{S}_3$ (crește în același sens puterea polarizantă a cationului, paralel cu sarcina acestuia și ca urmare crește caracterul covalent, neionic al legăturii); **d)** $\text{As}_2\text{O}_3 > \text{As}_2\text{S}_3 > \text{As}_2\text{Se}_3$ (crește polarizabilitatea anionului și caracterul covalent al legăturii); **e)** $\text{CuCl} > \text{CuBr} > \text{CuI}$ (vezi și exercițiul 2-313).

2-316. Nu este propriu-zis o anomalie, ci faptul că în AlF_3 , datorită puterii polarizante foarte mari a cationului, care are rază mică și sarcină mare, legătura are o pondere mare de caracter covalent, ceea ce determină

valori mai scăzute ale constantelor fizice: punct de fierbere, punct de topire etc., precum și solubilitate mai scăzută.

2-317. Se aplică relația 1-109, în care Δ se înlocuiește cu valoarea din relația 1-110, $(X_A - X_B)^2 = 0,1^2 [E_{AB} - (E_{AA} + E_{BB})/2]$. Termenul E_{AB} din paranteză reprezintă tocmai energia legăturii covalente deformate. Prin urmare $E_{AB} = 100 (X_A - X_B)^2 + (E_{AA} + E_{BB})/2$. Făcînd înlocuirile pentru HCl se obține: $E_{\text{HCl}} = 100(3 - 2,1)^2 - (-243 - 430)/2 = 418 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Valoarea calculată concordă satisfăcător cu cea determinată experimental (abaterea este de $14 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, ceea ce reprezintă 3,2% din valoarea experimentală).

2-318. La formarea SCl_6 s-ar degaja energia formării celor șase legături S—Cl dintr-un atom de sulf și șase atomi de clor și s-ar absorbi energia pentru desfacerea legăturilor S—S și Cl—Cl, astfel: $266/2 + 3 \times 243 - 6 \times 277 = -800 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Din punct de vedere energetic, formarea moleculei de hexaclorură de sulf este pe deplin posibilă. Impedimentele sînt de ordin steric, volumul sulfului este prea mic pentru a putea coordina șase atomi de clor a căror rază atomică nu este cu mult mai mică decît raza atomului de sulf (vezi anexa 1).

2-319. a) $\Delta = E_{\text{LiH}} - (E_{\text{H}_2} + E_{\text{Li}_2})/2 = -243 - (-430 - 104,9)/2 = 24,45 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. **b)** Se notează Δ și se numește energia de rezonanță a structurii ionice. Ea reprezintă măsura în care molecula reală, în starea ei fundamentală (cu energia E_{AB}) este mai stabilă decît oricare din structurile limită. $\Delta = E'_{AB} - E_{AB}$ reprezintă energia suplimentară, care corespunde deformării covalenței A—B. **c)** Cu ajutorul relației 1-109 se scrie $\bar{X}_{\text{H}} = 0,1 (24,45)^{1/2} + 1 \approx 1,5$; se obține o valoare mult mai mică decît cea calculată (vezi anexa 5). În concluzie, coeficienții de electronegativitate, ca și relațiile de calcul în care se folosesc, sînt aproximativi și rezultatele calculelor bazate pe aceștia sînt numai orientative.

2-320. În relația 2-20 se înlocuiește $E_{\text{LiH}} = 243 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (vezi exercițiul 2-318) și $\bar{X}_{\text{Li}} = 1$. Rezultă: $243 = 100(\bar{X}_{\text{H}} - 1)^2 - 6,5(\bar{X}_{\text{H}} - 1)^4$. Se rezolvă notînd $(\bar{X}_{\text{H}} - 1)^2 = y$, iar $\bar{X}_{\text{H}} = y^{1/2} + 1$. Se scrie: $-6,5 y^2 + 100 y - 243 = 0$. Rezolvînd, se obține $y_1 \approx 2,7$ și $y_2 = 4,5$. Rezultă pentru $\bar{X}_{\text{H}}$ valorile 2,64 și 3,12. Mai aproape de valoarea calculată (vezi anexa 5) este $\bar{X}_{\text{H}} = 2,64$. Valoarea este mai mare decît cea calculată de Pauling.

2-321. Cu ajutorul relației 2-20 se calculează energia legăturilor dintre hidrogen și halogen. Pentru HF, $E(\text{HF}) = -[100(4 - 2,1)^2 - 6,5(4 - 2,1)^4 + (430 + 158)/2] = -570,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Pentru HCl, $E(\text{HCl}) = -[100(3,0 - 2,1)^2 - 6,5(3,0 - 2,1)^4 + (430 + 243)/2] = -413,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Pentru HBr, $E(\text{HBr}) = -[100 \times 0,7^2 - 6,5 \times 1,7^4 + (430 + 193)/2] = -359 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Pentru HI, $E(\text{HI}) = -[100 \times 0,4^2 - 6,5 \times 0,4^4 + (430 + 151)/2] = -306,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Valorile obținute prin calcul concordă satisfăcător cu cele experimentale. Se vede că pe măsură ce diferența dintre electronegativitățile hidrogenului și halogenului scade, paralel scade și stabilitatea hidracizilor.

2-322. Entalpia de formare a HCl din atomii de H și Cl este de 432 kJ·mol⁻¹. Din această valoare se scade entalpia de formare a atomilor în stare standard, din moleculele respective: Cl₂ → 2Cl + 243 kJ·mol⁻¹, H₂ → 2H + 430 kJ·mol⁻¹. Efectul termic în condiții standard pentru reacția de formare a HCl din substanțele elementare: Cl₂ + H₂ → 2HCl este de 432 - 1/2(430 + 243) = -95,5 kJ·mol⁻¹. Aceasta reprezintă entalpia (sau căldura) de formare în stare standard a HCl.

2-323. Cu ajutorul relației 2-20 se calculează energia de legătură Cl—O, $E(\text{Cl—O}) = -[100(3,5-3,0)^2 - 6,5(3,5-3,0)^4 + (243 + 143)/2] = -214 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta H_{\text{form}}^0 = -2 \times 214 + 2 \times 121 + 249 = +57 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Entalpia (sau căldura) de formare în starea standard a Cl₂O are valoare pozitivă, deci monoxidul de diclor este instabil în raport cu substanțele elementare Cl₂ și O₂.

2-324. Se calculează ΔH_{form}^0 , cu ajutorul relației 2-21. Pentru HF, $\Delta H_{\text{form}}^0 = -563 + 78,9 + 218 = -266,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (HF este stabil). Pentru HCl, $\Delta H_{\text{form}}^0 = -432 + 121 + 218 = -93 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (HCl este stabil). Pentru HBr, $\Delta H_{\text{form}}^0 = -366 + 112 + 218 = -36 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (HBr este stabil). Pentru HI, $\Delta H_{\text{form}}^0 = -299 + 107 + 218 = +26 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Acidul iodhidric este instabil în raport cu substanțele elementare. Se vede de asemenea că stabilitatea scade în secvența: HF >> HCl > HBr > HI.

2-325. a) Se determină energia legăturii O—H cu ajutorul relației 2-20. $E(\text{HO}) = -[100(3,5-2,1)^2 - 6,5(3,5-2,1)^4 + (402 + 430)/2 - 106] = -481 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Entalpia (sau căldura) de formare a H₂O₂ este: $-(2 \times 481 + 143) = -1105 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Entalpia (sau căldura) de formare din substanțele elementare în stare standard, după schema I-a este: $\Delta H_{\text{form}}^0 = -1105 + 2(218 + 249) = -171 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Peroxidul de hidrogen este stabil în raport cu substanțele elementare. Pentru schema a II-a de descompunere, se calculează entalpia (sau căldura) de formare a apei din atomi: $2(-481) = -962 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Cu această valoare se calculează entalpia (sau căldura) de formare a peroxidului de hidrogen din H₂O și O în stare standard: $\Delta H_{\text{form}}^0 = -1105 + 962 + 249 = +106 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Peroxidul de hidrogen este foarte instabil în raport cu apa și oxigenul. b) H₂O₂ manifestă caracter oxidant mai puternic.

2-326. Se calculează energiile de legătură cu ajutorul relației 2-20 și apoi entalpiile de formare din substanțele elementare în stare standard și se compară între ele. Pentru N—Cl, deoarece $\bar{X}_{\text{Cl}} - \bar{X}_{\text{N}} = 0$, se consideră numai contribuția atomilor de azot care formează o legătură triplă (N≡N). Energia de legătură este: $E(\text{NCl}) = -235 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Pentru

celelalte legături: $E(\text{PCl}) = -[100 \times 0,9^2 - 6,5 \times 0,9^4 + (243 + 217)/2] = -306,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $E(\text{AsCl}) = -[100 - 6,5 + (243 + 134)/2] = -282,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $E(\text{SbCl}) = -[100 \times 1,1^2 - 6,5 \times 1,1^4 + (243 - 126)/2] = -296,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Energiile de legătură variază dezordonat și anume (N—Cl) < (P—Cl) > (As—Cl) < (Sb—Cl). Entalpiile (sau căldurile) de formare din substanțele elementare în stare standard au următoarele valori: $\Delta H_{\text{form}}^0(\text{NCl}_3) = -3 \times 235 + 473 + 3 \times 121 = +131 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (NCl₃ este foarte instabil în raport cu substanțele elementare); $\Delta H_{\text{form}}^0(\text{PCl}_3) = -3 \times 306,7 + 340 + 3 \times 121 = -217 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (PCl₃ este stabilă, rezultând din substanțele elementare aflate în stare standard, printr-o reacție exotermă. Este mult mai stabilă ca NCl₃); $\Delta H_{\text{form}}^0(\text{AsCl}_3) = -3 \times 282 + 254 + 363 = -229 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (AsCl₃ este ceva mai stabilă decât PCl₃); $\Delta H_{\text{form}}^0(\text{SbCl}_3) = -3 \times 286 + 254 + 363 = -271 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (SbCl₃ este mai stabilă ca AsCl₃). Judecând după valorile ΔH_{form}^0 , stabilitatea triclorurilor elementelor grupe I a cincea principală crește în secvența: NCl₃ < PCl₃ < AsCl₃ < SbCl₃, adică crește pe măsură ce electronegativitatea elementelor scade iar diferența $\bar{X}_{\text{Cl}} - \bar{X}_{\text{E}}$ crește (E = N, P, As, Sb).

2-327. Se calculează cu ajutorul relației 2-21 entalpiile (căldurile) de formare. Pentru NF₃, $\Delta H_{\text{form}}^0 = -3 \times 270 + 473 + 79 = -258 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Pentru NCl₃, $\Delta H_{\text{form}}^0 = +131 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Pentru NBr₃ se calculează, cu ajutorul relației 2-20, energia legăturii N—Br: $E = -[100 \times 0,2^2 - 6,5 \times 0,2^4 + 235 + (946 + 193)/2] = -338 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ și se calculează $\Delta H_{\text{form}}^0 = -3 \times 338,5 + 473 + 3 \times 112 = -206,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Cea mai stabilă în raport cu substanțele elementare este NF₃, care are ΔH_{form}^0 cea mai mare. Este un gaz, care prezintă o mare inerție chimică. Triclorura este cea mai puțin stabilă. Este o combinație puternic endotermă. Principala cauză constă în identitatea electronegativității celor două elemente $\bar{X}_{\text{N}} = \bar{X}_{\text{Cl}} = 3,0$. Triclorura de azot se descompune exploziv. Tribromura de azot este o substanță relativ stabilă, mult mai stabilă ca triclorura și ceva mai puțin stabilă ca trifluorura. În NBr₃, polaritățile legăturilor sînt inversate față de NF₃. În NBr₃, electronii celor trei legături sînt polarizați către azot.

2-328. a) Se calculează cu ajutorul relației 2-21 entalpiile (căldurile) de formare ale celor două cloruri de fosfor, din substanțele elementare în stare standard. Pentru PCl₃, $\Delta H_{\text{form}}^0 = -217 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Pentru PCl₅, $\Delta H_{\text{form}}^0 = -5 \times 306,7 + 340 + 5 \times 121 = -588,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Este mai stabilă pentaclorura. b) Caracterul reducător al triclorurii este mai puternic decât caracterul oxidant al pentaclorurii, deoarece prima este mai puțin stabilă.

2-329. a) Se calculează cu ajutorul relației 2-21 valorile ΔH_{form}^0 ale celor doi oxizi. Pentru P₄O₆, $\Delta H_{\text{form}}^0 = -12 \times 360 + 4 \times 340 + 6 \times 249 = -1466 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Pentru P₄O₁₀, $\Delta H_{\text{form}}^0 = -16 \times$

$\times 360 + 4 \times 340 + 10 \times 249 = -1910 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Pentru stabilirea numărului de legături, vezi fig. 154. Pentaoxidul este mai stabil.

2-330. a) Se calculează energia legăturii S—H, aplicind metoda din M.L.V. (relația 2-20); $E(\text{SH}) = -[100 \times 0,4^2 - 6,5 \times 0,4^4 + (430 + 266)/2] = -363,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Valoarea calculată este foarte apropiată de cea determinată experimental ($368 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Se calculează cu ajutorul relației 2-21 entalpiile (căldurile) de formare ale hidrurilor sulfului, din substanțele elementare aflate în condiții standard după reacția: $\text{H}_2 + n\text{S} \rightarrow \text{H}_2\text{S}_n$, unde $n = 1, 2, 3, 4$. Pentru H_2S , $\Delta H_{\text{form}}^0(\text{H}_2\text{S}) = -(2 \times 368 - 2 \times 218 - 279) = -21 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (slab exoterm). Pentru H_2S_2 , $\Delta H_{\text{form}}^0(\text{H}_2\text{S}_2) = -(2 \times 368 + 266 - 2 \times 218 - 2 \times 279) = -8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (foarte slab exoterm, ceva mai instabil ca H_2S în raport cu substanțele elementare). Pentru H_2S_3 , $\Delta H_{\text{form}}^0(\text{H}_2\text{S}_3) = -(2 \times 368 + 2 \times 266 - 2 \times 218 - 3 \times 279) = +5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (slab endoterm, mai instabil în raport cu substanțele elementare ca H_2S și H_2S_2). Pentru H_2S_4 , $\Delta H_{\text{form}}^0(\text{H}_2\text{S}_4) = -(2 \times 368 + 3 \times 266 - 2 \times 218 - 4 \times 279) = +18 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (endoterm, mai puțin stabil ca H_2S_2 și H_2S_3 , în raport cu substanțele elementare). Se vede că paralel cu creșterea numărului atomilor de sulf în moleculă, stabilitatea hidrurilor sulfului scade. **b)** Conform legii lui Laplace-Lavoisier (vezi enunțul exercițiului 2-299), efectul termic (entalpia sau căldura) al unei reacții este egal și de semn contrar cu efectul termic al reacției inverse. Astfel, entalpiile (căldurile) de formare (standard) din elemente ale hidrurilor sulfului sînt egale și de semn contrar cu entalpiile (căldurile) de descompunere (standard) în substanțele elementare componente ($\Delta H_{\text{descomp}}^0$). Folosind valorile ΔH_{form}^0 se află valorile $\Delta H_{\text{descomp}}^0 = -\Delta H_{\text{form}}^0$. Astfel pentru H_2S_2 , $\Delta H_{\text{descomp}}^0 = +8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; pentru H_2S_3 , $\Delta H_{\text{descomp}}^0 = -5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; pentru H_2S_4 , $\Delta H_{\text{descomp}}^0 = -18 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Se vede că pe măsură ce numărul atomilor de sulf crește, sulfanii se descompun mai ușor în substanțele elementare (reacția de descompunere are un efect exoterm mai mare). Pentru a afla cu ce ușurință se descompun în H_2S și S, se calculează efectul termic al reacției de descompunere a H_2S_n în H_2S și $(n-1)\text{S}$, folosind relația 2-23 dedusă în baza legii lui Hess (vezi exercițiul 2-299); astfel: $\Delta H_{\text{descomp}}^0 = \Delta H_{\text{form}}^0(\text{H}_2\text{S}) - \Delta H_{\text{form}}^0(\text{H}_2\text{S}_n)$. Pentru H_2S_2 , $\Delta H_{\text{descomp}}^0 = -21 + 8 = -13 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Pentru H_2S_3 , $\Delta H_{\text{descomp}}^0 = -21 - 5 = -26 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Pentru H_2S_4 , $\Delta H_{\text{descomp}}^0 = -21 - 18 = -39 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Se vede că în toate cazurile, sulfanii se descompun mai ușor în H_2S și S decît în substanțele elementare, H_2 și S; deci, la încălzire, descompunerea se face după reacția $\text{H}_2\text{S}_n \rightarrow \text{H}_2\text{S} + (n-1)\text{S}$ iar aceasta cu atît mai ușor, cu cît n este mai mare.

2-331. Folosind valorile energiilor de legătură din anexa 11 se calculează pentru $E(\text{O}=\text{O}) = 402 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ cu ajutorul relației 2-22, $\Delta H_{\text{form}}^0(\text{O}_2) = 402 - 2 \times 249 = -96 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Pentru $E(\text{O}_3)$ se poate

calcula, ca sumă de $E(\text{O}=\text{O}) + E(\text{O}-\text{O}) = 402 + 143 = 545 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta H_{\text{form}}^0(\text{O}_3) = 545 - 3 \times 249 = -202 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; se vede că ozonul este stabil în raport cu atomii aflați în stare standard, fiind chiar mai stabil decît oxigenul molecular. Astfel reacția $\text{O}_2 \rightarrow 2\text{O}$ decurge mai ușor decît $\text{O}_3 \rightarrow 3\text{O}$. Se calculează efectul termic al reacției $\text{O}_3 \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}$, folosind relația 2-23; $\Delta H_{\text{descomp}}^0(\text{O}_3) - \Delta H_{\text{form}}^0(\text{O}_3) + \Delta H_{\text{form}}^0(\text{O}) = -97 - 249 + 202 = -144 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Descompunerea în O_2 și O a ozonului este puternic exotermă, deci ozonul este foarte instabil în raport cu oxigenul molecular și cel atomic, de aceea manifestă caracter puternic oxidant, mai puternic decît O_2 .

2-332. Potrivit concepțiilor M.L.V., atunci cînd pentru o moleculă este posibil să se scrie două sau mai multe formule de structură (structuri limită), care se deosebesc prin pozițiile unor legături π sau a unor perechi de electroni neparticipanți (nucleele atomilor considerîndu-se că rămîn în poziții neschimbate unele față de altele), repartiția electronilor în moleculă este intermediară între structurile (limită) propuse (vezi și paragrafele A și B). În cazul CO_2 se pot reprezenta următoarele structuri (limită) $\text{O}=\text{C}^{(+)}-\ddot{\text{O}}^{(-)} \leftrightarrow \text{O}=\text{C}=\text{O} \leftrightarrow \ddot{\text{O}}^{(-)}-\text{C}^{(+)}=\text{O}$. Prima și ultima fiind echivalente. Pentru cazul în care dublele legături ar fi localizate (II), energia de formare a CO_2 din atomi $\text{C}(\text{g}) + 2\text{O}(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g})$ se calculează cu ajutorul energiei legăturii $\text{C}=\text{O}$ astfel: $\Delta H_{\text{form}}(\text{CO}_2) = -2 \times E(\text{CO}) = -2 \times 725 = -1450 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Calculînd energia legăturilor din date experimentale, se obține $\Delta H_{\text{form}}(\text{CO}_2) = -(393,6 + 715 + 2 \times 249) = -1606,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Diferența $-1606,6 - (-1450) = -156,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ reprezintă energia de rezonanță, adică diferența dintre energia de formare din atomi a moleculei reale și energia de formare din atomi a unei (sau unor) molecule imaginare (în cazul dat a moleculei $\text{O}=\text{C}=\text{O}$), avînd electronii localizați în anumite poziții, reprezentate prin structurile limită. Molecula de CO_2 este, potrivit acestei teorii, cu $156,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ mai stabilă decît structura limită reprezentată mai sus.

2-333. Se calculează entalpia (căldura) de formare a N_2O din atomi (sau energia de legătură) pentru structura (I), $\Delta H_{\text{form}} = E = -(418 + 607) = -1025 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ și pentru structura (II), $\Delta H_{\text{form}} = E = -(946 + 175) = -1121 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Entalpia (căldura) de formare din elemente a N_2O , calculată din date experimentale cu ajutorul relației 2-21 este: $\Delta H_{\text{form}}^0(\text{N}_2\text{O}) = E = -81,6 + (2 \times 472,7 + 249) = -1112,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Energia de rezonanță pentru structura I este $-1112,8 - (-1025) = -87,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ și pentru structura II este $-1112,8 - (-1121) = +8,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Monoxidul de diazot este mai stabil cu $87,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ decît o structură în care ar exista două duble legături localizate (structura I) și este mai

puțin stabil cu $8,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ decât structura II în care ar exista o legătură triplă $\text{N} \equiv \text{N}$ și o legătură simplă (coordinativă) $\text{N} \rightarrow \text{O}$.

2-334. a) Admițând că legăturile din aceeași moleculă nu se influențează reciproc, fiecareia i se poate atribui o energie de legătură constantă. Energia de legătură reprezintă diferența dintre entalpia (căldura) de formare a combinației și entalpia (căldura) de formare din atomi a substanțelor elementare componente. Pentru calcul se folosește de obicei ciclul Haber-Born. **b)** Energia de formare din atomi a unei molecule reprezintă suma energiilor de legătură ale tuturor legăturilor dintre doi atomi, care compun molecula. Ea se poate calcula ca suma dintre entalpiile (căldurile) de formare din substanțele elementare, în condiții standard, a legăturilor și entalpiile de formare a gazelor monoatomice ale elementelor componente din substanțele elementare aflate în stare standard. **c)** Pentru moleculele în care există legături π delocalizate sau perechi de electroni neparticipanți, care pot fi descriși prin structuri limită. Aceste molecule se numesc hibrizi de rezonanță sau mezomeri.

2-335. a) În M.L.V., tăria legăturii se măsoară prin gradul de suprapunere a O.A. (vezi paragraful A al acestui capitol). Orbitalii hibrizi, având un lob pozitiv mai extins, realizează într-o măsură mai mare suprapunerea cu un alt orbital, decât O.A. nedeformați. În cazul O.H., integrala de suprapunere are valoare mai mare. **b)** NH_3 și H_2O .

2-336. Energia legăturii se calculează cu ajutorul relației din M.L.V. (2-20'). Pentru $\text{Li}-\text{O}$, $E(\text{Li}-\text{O}) = -[(E_{\text{Li}} + E_{\text{O}})/2] - [100(X_{\text{O}} - X_{\text{Li}})^2 - 6,5(X_{\text{O}} - X_{\text{Li}})^4 - 106]$. Valorile energiilor de legătură sînt date în anexa 11. Făcînd înlocuirile rezultă:

$$E(\text{Li}-\text{O}) = -[(111 + 402)/2] - [100(3,5 - 1)^2 - 6,5(3,5 - 1)^4 - 106] = -521,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1};$$

$$E(\text{Be}-\text{O}) = -[(180 + 402)/2] - (100 \times 2^2 - 6,5 \times 2^4 - 106) = -481,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1};$$

$$E(\text{B}-\text{O}) = -[(225 + 402)/2] - (100 \times 1,5^2 - 6,5 \times 1,5^4 - 106) = -390,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1};$$

$$E(\text{C}-\text{O}) = -[(344 + 402)/2] - (100 - 112,5) = -360,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1};$$

$$E(\text{N}-\text{O}) = -[(946 + 402)/2] - (100 \times 0,5^2 - 6,5 \times 0,5^4 - 106 - 235) = -357,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1};$$

$$E(\text{O}-\text{O}) = -402 + 106 = -296 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1};$$

$$E(\text{F}-\text{O}) = -[(158 + 402)/2] - (100 \times 0,5^2 - 6,5 \times 0,5^4 - 106) = -198,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Energiile legăturilor analizate scad paralel cu scăderea diferenței dintre electronegativitățile elementelor în perioadă (determinată de creșterea lui Z_{ef} al elementelor).

2-337. Se folosește relația 2-20 pentru legăturile cu hidrogenul. Se scrie relația pentru calcularea lui $\bar{X}_{\text{E}}$. Fiind cazul unor diferențe relativ mici dintre electronegativități se neglijează al doilea termen, care conține diferența $\bar{X}_{\text{E}} - \bar{X}_{\text{H}}$ la puterea a patra. **a)** Pentru legătura $\text{B}-\text{H}$, $\bar{X}_{\text{B}} = \bar{X}_{\text{H}} - [(E(\text{B}_2)/2) + (E(\text{H}_2)/2 - E(\text{B}-\text{H}))^{1/2}/10] = 2,1 - [(-225/2) - (430/2) + 331]^{1/2}/10 = 1,92 \approx 2,0$. **b)** Pentru legătura $\text{As}-\text{H}$, $\bar{X}_{\text{As}} = 2,1 - [(134/2) + 215 - 245]^{1/2}/10 \approx 1,5$ (față de valoarea 2,0, vezi anexa 5). **c)** $\bar{X}_{\text{I}} = 2,1 + [299 - 151/2 - 215]^{1/2}/10 = 2,4$ (față de 2,5). Pentru legăturile cu O, se aplică relația 2-21'. Deoarece diferențele dintre electronegativități sînt mai mari, trebuie să se țină cont, pentru un calcul mai exact, și de termenul care conține diferența dintre electronegativități la puterea a patra. Pentru calcule aproximative se poate neglija acest termen. **d)** Pentru legătura $\text{B}-\text{O}$, relația de calcul este $\bar{X}_{\text{B}} = \bar{X}_{\text{O}} - [(E(\text{B}_2)/2) + (E(\text{H}_2)/2 - E(\text{B}-\text{O})) - 106]^{1/2}/10 = 3,5 - [(225/2) - (430/2) + 460 + 106]^{1/2}/10 = 1,956 \approx 2,0$. **e)** Pentru legătura $\text{As}-\text{O}$, relația este $\bar{X}_{\text{As}} = 3,5 - [(134/2) + (430/2) - 311 - 106]^{1/2}/10 = 2,3$, valoare ceva mai mare ca cea din anexa 5. **f)** Pentru legătura $\text{I}-\text{O}$, se scrie $\bar{X}_{\text{I}} = 3,5 - [(151/2) - (430/2) + 341 + 106]^{1/2}/10 = 2,25 \approx 2,3$ (valoare ceva mai mică decât cea din anexa 5). Pentru B, ambele valori sînt corecte. Pentru As, valoarea calculată din legătura cu H este cu 0,5 mai mică, iar cea calculată din legătura $\text{As}-\text{O}$ cu 0,3 mai mare decât cea tabelată. Pentru I, valoarea calculată din legătura cu hidrogenul este cu 0,1 mai mică, iar cea calculată din legătura cu oxigenul cu 0,2 mai mică decât valoarea tabelată. Pentru B și I există o concordanță bună între valorile calculate și între acestea și cele din anexa 5. Pentru As, abaterile sînt relativ mari.

2-338. Din compararea valorilor date pentru energiile de legătură rezultă că $X_{\text{A}} > X_{\text{B}} > X_{\text{C}}$.

2-339. Se determină entalpiile de formare din elemente în condiții standard. Se folosesc valorile energiilor de legătură (E) și entalpiilor standard ale proceselor de transformare a substanțelor elementare din starea standard în starea de gaze monoatomice (ΔH^0). Pentru AsH_3 , $\Delta H_{\text{form}}^0 = -[3E(\text{AsH}) - \Delta H^0(\text{As}) - 3\Delta H^0(\text{H})] = -3 \times 245 + 254 + 3 \times 218 = +173 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; și pentru SeH_2 , $\Delta H_{\text{form}}^0 = -[2E(\text{SeH}) - \Delta H^0(\text{Se}) - 2\Delta H^0(\text{H})] = -2 \times 277 + 202 + 2 \times 218 = +84 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Hidrogenul arseniat este mai puțin stabil. În perioade, stabilitatea hidrurilor crește, fiind determinată de creșterea electronegativității elementelor (crește diferența $\bar{X}_{\text{E}} - \bar{X}_{\text{H}}$).

2-340. Se calculează entalpiile de formare ale celor două substanțe din substanțele elementare în stare standard. Se folosesc valorile cuprinse în anexele 11 și 12. Pentru H_2S , $\Delta H_{\text{form}}^0 = 2 \times (-368) + 279 + 2 \times 218 = +21 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Pentru SO_2 , $\Delta H_{\text{form}}^0 = -2[100(3,5 -$

$-2,5)^2 - 6,5(3,5 - 2,5)^4 + (266 + 420)/2] + 279 + 2 \times 249 = -78 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. SO_2 are stabilitate mult mai mare decât H_2S în raport cu substanțele elementare. Reacția $\text{H}_2\text{S} + 3/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ decurge mai energic decât $\text{SO}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$; H_2S este un reducător puternic pe când SO_2 este un oxidant slab.

2-341. Pentru NH_3 , $\Delta H_{\text{form}}^0 = -3 \times 391 + 473 + 3 \times 218 = -46 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Pentru PH_3 , $\Delta H_{\text{form}}^0 = -3 \times 322 + 340 + 3 \times 218 = +28 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Legătura prin O.H. în amoniac este mult mai puternică decât legătura prin O.A. nehibridizați în fosfină; în plus, în fosfină $X_{\text{P}} - X_{\text{H}} = 0$, ceea ce determină valori mici pentru energiile de legătură.

2-342. Pentru HF, $\Delta H_{\text{form}}^0 = -563 + 79 + 218 = -266 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; pentru HCl, $\Delta H_{\text{form}}^0 = -432 + 121,0 + 218 = -93 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; pentru HBr, $\Delta H_{\text{form}}^0 = -366 + 112 + 218 = -36 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; pentru HI, $\Delta H_{\text{form}}^0 = -299 + 107 + 218 = +26 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Stabilitatea hidrurilor (hidracizilor) halogenilor descrește în ordinea: $\text{HF} \gg \text{HCl} > \text{HBr} > \text{HI}$. Caracterul reducător se manifestă cu atât mai puternic cu cât reacția de descompunere în elemente este mai energică. Conform legii lui Laplace-Lavoisier (vezi exercițiul 2-299), reacția de descompunere (inversă reacției de formare) decurge cel mai energic la acidul iodhidric fiind o descompunere exotermă: $2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$ ($-28 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), urmată de reacția de descompunere a acidului bromhidric, care este de acum endotermă: $2\text{HBr} \rightarrow \text{H}_2 + \text{Br}_2$ ($+36 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$); urmează acidul clorhidric cu un efect endoterm mai mare ca la HBr: $2\text{HCl} \rightarrow \text{H}_2 + \text{Cl}_2$ ($+93 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) și acidul fluorhidric care prezintă o stabilitate foarte mare, descompunerea fiind puternic endotermă: $2\text{HF} \rightarrow \text{H}_2 + \text{F}_2$ ($+266 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). Prin urmare, caracterul reducător scade în șirul: $\text{HI} \gg \text{HBr} > \text{HCl} \gg \text{HF}$. Acidul fluorhidric fiind deosebit de stabil, nu manifestă caracter reducător.

2-343. Cu datele din anexele 11 și 12 se calculează ΔH_{form}^0 . Pentru NCl_3 , $\Delta H_{\text{form}}^0 = -3 \times 200 + 473 + 3 \times 121 = +236 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Pentru PCl_3 , $\Delta H_{\text{form}}^0 = -3 \times 317 + 340 + 3 \times 121 = -248 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Triclorura de azot este o substanță foarte instabilă în raport cu substanțele elementare aflate în stare standard, ceea ce se datorește mai cu seamă faptului că electronegativitatea celor două elemente componente este identică, $\bar{X}_{\text{N}} = \bar{X}_{\text{Cl}} = 3,0$ și $\bar{X}_{\text{Cl}} - \bar{X}_{\text{N}} = 0$. Triclorura de fosfor este foarte stabilă în raport cu substanțele elementare (în stare standard), ceea ce se datorește în primul rând diferenței relativ mari dintre electronegativitățile elementelor: $\bar{X}_{\text{Cl}} - \bar{X}_{\text{P}} = 3,0 - 2,1 = 0,9$. Această concluzie rezultă și din relația 2-20.

2-344. a) În exercițiul 2-341 s-a calculat $\Delta H_{\text{form}}^0(\text{PH}_3) = +28 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. În exercițiul 2-329 s-a calculat $\Delta H_{\text{form}}^0(\text{P}_4\text{O}_{10}) = -1910 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Rezultă că procesul de oxidare a fosfinei decurge mult mai energic (fiind un proces puternic exoterm) decât procesul

de reducere a decaoxidului de tetrafosfor, care este un proces puternic endoterm. b) Se calculează ΔH_{form}^0 pentru SnO_2 și Na_2O . Pentru SnO_2 , $E(\text{SnO}_2) = -2[100(3,5 - 1,8)^2 - 6,5(3,5 - 1,8)^4 + (143 + 402)/2 - 106] = -802,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta H_{\text{form}}^0 = -802,4 + 301 + 2 \times 249,2 = -3,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Pentru Na_2O , $E(\text{Na}_2\text{O}) = -2[100(3,5 - 0,9)^2 - 6,5(3,5 - 0,9)^4 + (75 + 402)/2 - 106] = -1023 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta H_{\text{form}}^0 = -1023 + 2 \times 107,8 + 249,2 = -558,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Sodiul reduce energic dioxidul de staniu pe când staniul, practic, nu poate reduce monoxidul de sodiu.

2-345. a) Moleculele diatomice de metale alcaline se formează în stare gazoasă, prin suprapunerea O.A. *ns* și cuplarea electronilor de la doi atomi (M.L.V.). Cu cât raza atomică este mai mare (adică parametrul radial al funcției de undă are valoare mai mare), norul electronic este mai difuz și densitatea de probabilitate a electronilor în spațiul internuclear (care determină conform M.L.V. tăria legăturii) este din ce în ce mai mică, pe măsură ce r (distanța internucleară) crește. De aceea, paralel cu creșterea razei atomice, tăria legăturii scade. b) Energia legăturii descrește cu creșterea razei atomice, la fel ca în grupa întâi, fiind determinată de aceeași cauză, creșterea razei atomice care determină la rândul ei descreșterea electronegativității elementelor. Tăria legăturii dintre elemente în moleculele diatomice homonucleare descrește paralel cu descreșterea electronegativității elementelor. c) Energia legăturii în moleculele diatomice homonucleare descrește în grupe, paralel cu creșterea razei atomice (vezi a și b). Descreșterea energiei de legătură de la Cl—Cl și Br—Br reprezintă o variație normală. Valoarea mai mică pentru energia legăturii F—F, față de celelalte două energii de legătură, reprezintă o anomalie și se datorește forțelor repulsive dintre perechile de electroni care realizează legătura și cele șase perechi de electroni neparticipanți care se află într-un volum relativ mic, raza atomică a F fiind mică. La celelalte elemente raza atomică fiind mai mare, forțele repulsive dintre electronii moleculei sînt mai mici, iar energia legăturii este mai mare; energia de legătură relativ mare la Cl_2 se datorește, de asemenea, formării unor legături π *pd*. d) În concepția M.L.V., suprapunerea lobilor orbitalilor la formarea legăturii π (într-un plan perpendicular pe planul care cuprinde legăturile σ) se face în măsură mai mică decât la legăturile σ , apropierea suficientă a nucleelor fiind împiedicată de forțele repulsive care se nasc între electronii legăturii σ și ceilalți electroni ai celor doi atomi, când distanța scade sub valoarea distanței de echilibru (vezi fig. 21). De aceea scurtarea distanței internucleare provocată de prezența legăturilor π este mai mică decât scurtarea determinată de formarea legăturii σ (în comparație cu suma razelor atomice), iar energia legăturii π este în consecință mai mică decât energia legăturii σ . e) În anexa 11 se găsesc valorile pentru energia legăturii în moleculele

de B_2 ($225 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) și K_2 ($55 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). Pentru Be_2 , Mg_2 , Ar_2 și Ca_2 , energia legăturii este zero, atomii respectivi având numai electroni cuplați în stratul de valență.

2-346. b) Asemenea situație determină valoarea zero pentru ordinul de legătură, orbitalii corespunzători sînt de nelegătură (O.M.N.) și deci legătura nu se formează. **c)** În primul rînd, termenul „delocalizare” este folosit în M.L.V. În M.O.M. se consideră că orbitalii moleculari sînt extinși, sau policentrici. În al doilea rînd, energia legăturii este influențată (puternic) de extinderea legăturilor multiple (π , δ și ϕ) și a legăturii σ . Cu cît legăturile multiple cuprind mai multe nuclee cu atît moleculele sînt mai stabile, energia de legătură fiind mai mare. Cînd legăturile multiple se extind la toate nucleele din moleculă, starea de stabilitate a moleculei este maximă, de exemplu $H_2CO_3 \rightarrow HCO_3^- \rightarrow CO_3^{2-}$, ultima fiind cea mai stabilă (vezi și exercițiul 2-108).

2-347. Energia legăturii în speciile moleculare înrudite se poate aprecia calitativ din variația ordinului de legătură (sau multiplicității legăturii). Cu cît O.L. este mai mare, legătura este mai puternică. Influențează și perechile de electroni neparticipanți. Cu cît numărul lor este mai mare, energia legăturilor este mai mică datorită forțelor repulsive dintre electronii legăturii și perechile de e neparticipanți. Se analizează succesiunea O.M. în fiecare specie moleculară, precum și popularea lor cu electroni. Se reprezintă configurațiile O.M. considerînd O.M. σ ca fiind bicentrice. **a)** Pentru O_3 : $2\sigma_b^4 \pi_{ne(tr)}^2 5\pi_{ne(tr)}^2$, O.L. = 1,5, E = 6. Pentru O_3^- : $2\sigma_b^4 \pi_{ne(tr)}^2 5\pi_{ne(tr)}^2$, O.L. = 1,25, E = 6. Pentru O_3^{2-} : $2\sigma_b^4 \pi_{ne(tr)}^2 5\pi_{ne(tr)}^2 \pi_{tr}^2$, O.L. = 1,0 și E = 6. Se vede că O.L. scade, iar E = 6 = constant. Energia legăturii scade paralel cu O.L., astfel $O_3 > O_3^- > O_3^{2-}$ ($O_3^{2-} \rightarrow O_2 + O^{2-}$). **b)** Pentru NH_4^+ : $4\sigma_b^8$, O.L. = 1 și E = 0. Pentru NH_3 : $3\sigma_b^6 \pi_{ne}^2$, O.L. = 1, E = 1. Pentru NH_2^- : $2\sigma_b^4 2\pi_{ne}^2$; O.L. = 1 și E = 2. Pentru NH_2^+ : $\sigma_b^2 3\pi_{ne}^6$, O.L. = 1, E = 3. Structurile reprezentate sînt izoelectronice (8 e) și conțin numai legături σ . În toate cazurile O.L. = 1, dar E crește (0, 1, 2 și 3). Pe măsură ce numărul perechilor de electroni neparticipanți crește, stabilitatea scade, datorită forțelor repulsive din ce în ce mai puternice; stabilitatea scade în secvența: $NH_4^+ \approx NH_3 > NH_2^- > NH_2^+$. **c)** Pentru N_2^+ : $\sigma_b^2 2\pi_{ne}^4 2\pi_b^2 2\pi_{tr}^2$. Unul dintre cei doi O.M. π_b este de fapt un O.M.N. și deci se poate scrie: $\sigma_b^2 4\pi_{ne}^8 \pi_b^2$, O.L. = 2 și E = 4. Pentru N_2 : $\sigma_b^2 4\pi_{ne}^8 2\pi_b^2$, O.L. = 2, E = 3,5. Există un e neîmperecheat într-un O.M.L. π (π_b). Pentru N_2 : $\sigma_b^2 2\pi_{ne}^4 2\pi_b^4$, O.L. = 3 și E = 2. Pentru N_2^+ : $\sigma_b^2 2\pi_{ne}^4 2\pi_b^3$, O.L. = 2,5, E = 2. Pentru N_2^{2+} : $\sigma_b^2 2\pi_{ne}^4 \pi_b^2$, O.L. = 2, E = 2. Se modifică atît O.L. cît și E. Se poate reprezenta următoarea variație a stabilității structurilor: $N_2^+ < N_2 < N_2^- < N_2^{2-}$. Notățiile folosite pentru O.M. sînt σ_b (O.M.L.B. σ), π_b (O.M.L.B. π), π_{tr} (O.M.L.Tr. π), π_{ne} (O.M.N.M.); $\pi_{ne(tr)}$ (O.M.N.Tr.) și π_b^* (O.M.A.B. π^*).

2-348. Se analizează formula electronică a celor două specii moleculare. Pentru NO: $\sigma_b^2 \pi_b^2 4\pi_{tr}^7$. Un O.M.N.M. conține un electron neîmperecheat. Pentru NO^+ : $\sigma_b^2 3\pi_{ne}^6 \pi_b^2$. Absența electronului neîmperecheat determină o stabilitate mai mare a cationului nitroniu față de monoxidul de azot.

2-349. Se scriu formulele electronice. Pentru ClO: $\sigma_b^2 4\pi_{ne}^8 2\pi_b^4$. Pentru ClO_2^- : $2\sigma_b^4 4\pi_{ne}^8 2\pi_{tr}^4 2\pi_{tr}^4$. Pentru ClO_3^- : $3\sigma_b^4 4\pi_{ne}^8 4\pi_{ne(tr)}^2 2\pi_{tr}^4$. Pentru ClO_4^- : $4\sigma_b^4 4\pi_{ne}^8 6\pi_{ne(tr)}^2 2\pi_{tr}^4$ (vezi notațiile O.M. în exercițiul 2-347). Legăturile prin O.M.L. π au fost interpretate ca fiind extinse (policentrice). Ei se formează cu O.A. p de la O și O.A. d_{γ} de la Cl. Se vede că, de la ClO^- la ClO_4^- , numărul de nuclee la care se extinde O.M.L. π crește și concomitent descrește numărul perechilor de e neparticipanți în O.M.N.M. al Cl de la E = 3 în ClO^- pînă la E = 0 în ClO_4^- , ambele aceste aspecte concurînd la creșterea stabilității structurilor. În ClO^- , legăturile sînt localizate determinînd o densitate electronică foarte mare în jurul nucleului de clor. De aceea stabilitatea anionului hipoclorit este foarte mică. La ceilalți radicali acizi pe măsură ce numărul de nuclee la care se extind O.M. π crește, cuprinzînd la ClO_4^- toți orbitalii de valență ai atomului central (clorul), crește stabilitatea oxoanionilor în secvența: $ClO^- < ClO_2^- < ClO_3^- < ClO_4^-$.

2-350. a) Se formează legături π extinse, policentrice, care apropie nucleele. În B_2H_6 există 14 O.M. populați cu 12 e (6 perechi de e). Rezultă că numărul perechilor de electroni este mai mic decît numărul O.M.L., care este de $14/2 = 7$ (7 O.M.L. și 7 O.M.A.). Pentru ca legăturile σ să cuprindă toate nucleele se formează două legături tricentrice. Configurația moleculei de B_2H_6 este: $4\sigma_b^2 2\sigma_{tr}^4 2\pi_{ne(tr)}^0 2\sigma_{tr}^0 2\sigma_b^0$. În acest fel toți O.M.L. sînt ocupați cu perechi de electroni. Rămîn neocupați cu e O.M.N. și O.M.A. **b)** Electronii suplimentari se plasează într-un O.M.N. de energie mai înaltă decît O.M.L., deci determină o destabilizare a moleculei. Doi electroni, conform regulilor lui Hund se plasează fiecare în cîte un O.M.N.Tr. σ dublu degenerați, ceea ce creează o stare de instabilitate crescută față de cea din molecula neutră. Deci în moleculele cu deficit de electroni, legătura σ extinsă creează o stare de relativă stabilitate și chiar dacă ar mai exista electroni în plus, stabilitatea moleculei nu ar mai crește pe seama lor.

2-351. Valorile corect atribuite sînt: 104,7 (Li_2); 0 (Be_2); 288,9 (B_2); 598,7 (C_2); 942,0 (N_2); 494,0 (O_2); 154,9 (F_2); 0 (Ne_2).

2-352. Configurația electronică a NO_2 (hipoazotidă sau dioxid de azot), care are un număr impar (17) de electroni, este următoarea: $2\sigma_b^4 5\pi_{ne}^{10} \pi_{tr}^2 \pi_{ne(tr)}^1$. În anionul nitrit sau azotit (NO_2^-) electronul se plasează într-un O.M.N.Tr., cuplîndu-se cu electronul neîmperecheat, ceea ce nu stabilizează molecula, ci, dimpotrivă, o destabilizează, deoarece cresc interacțiunile repulsive dintre perechile E și electronii

de legătură, prin crearea unei perechi E în plus. În cationul nitroniu (NO_2^+), electronul neîmperecheat este eliminat din O.M.N.Tr. În acest fel descrește numărul electronilor din O.M. cu energia mai mare decât cea a O.M.L. și descrește numărul electronilor neparticipanți la legătură. Prin urmare, scad interacțiunile repulsive și crește stabilitatea speciei moleculare. Ordinea crescătoare a stabilității este $\text{NO}_2^- < \text{NO}_2 < \text{NO}_2^+$. Exemple de combinații: anionul nitrit este prezent în nitriți sau azotiți (sărurile acidului azotos sau nitros) NaNO_2 , $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ etc. Cationul nitroniu este prezent în sărurile diferiților radicali acizi, ca de exemplu sulfat acid de nitroniu NO_2HSO_4 , prezent în amestecul de nitrare, perclorat de nitroniu NO_2ClO_4 etc.

2-353. a) Dacă prin ionizare energia legăturii scade de la 429 la 255 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ înseamnă că la formarea H_2 din $\text{H}_2^+ + e$ se degajă $-(429 - 255) = -174 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Conform legii lui Laplace-Lavoisier, această energie trebuie conferită sistemului în procesul invers: $\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2^+ + e$. Deci energia cheltuită la ionizarea moleculei H_2 este de 174 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. b) În ambele cazuri O.L. scade de la valoarea unu la jumătate. Stabilitatea legăturii scade în ambele cazuri de ionizare.

2-354. I) a) Considerind că energia legăturii este proporțională cu multiplicitatea acesteia, se calculează energia legăturii în etenă, pentru care O.L.(C-C) = 2, ca medie aritmetică a energiei legăturii simple și legăturii triple: $(344 + 812)/2 = 578 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, la care se adaugă 10% din 344 adică $578 + 34,4 = 612,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (valoarea calculată concordă satisfăcător cu cea determinată experimental, de 615 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, vezi anexa 11). b) Se trasează curba variației energiei legăturii în funcție de O.L. (fig. 190) și se determină grafic energia legăturii pentru O.L. = 1,33. Se obține 457 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. c) În benzen O.L. = 1,5 și energia legăturii (determinată grafic) este 500 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. II) Se reprezintă grafic variația distanței internucleare (lungimii covalenței) în funcție de multiplicitatea legăturii și se determină pe grafic lungimea legăturii pentru O.L. = 1,33 ($1,46 \times 10^{-10} \text{ m}$) și pentru O.L. = 1,5 ($1,425 \times 10^{-10} \text{ m}$), fig. 19. Cu cât O.L. este mai mare, covalența este mai scurtă și deci energia ei este mai mare.

2-355. a) Fiind metale reprezentative (blocul s), Na și Mg formează legături în rețeaua metalică cu orbitalii ns și np. Fiecare atom oferă 4 O.A. Pentru n atomi există 4n O.A. din care rezultă 4n O.M. și anume: 2n O.M.L. (care formează banda de valență sau B.V.) și 2n O.M.A. (care formează banda de energie superioară). La Na, fiecare atom având câte un electron, banda de energie se ocupă cu n/2 perechi de electroni, adică în proporție de o optime (fig. 191 a, care se reprezintă luând ca exemplu fig. 28). La Mg, situația O.M. este aceeași ca la Na, dar, fiecare atom având câte doi electroni, banda de energie este ocupată de către n perechi de electroni adică în proporție de o pătrime (fig. 191 b). De aceea

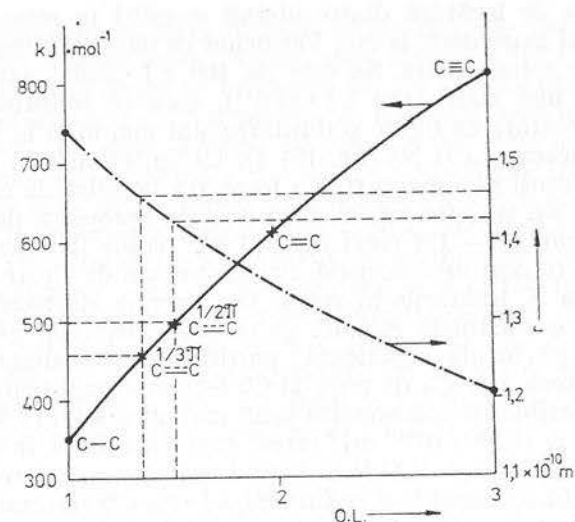


Fig. 190 Diagrama variației lungimii covalenței și energiei legăturii în funcție de multiplicitatea acesteia, pentru legăturile carbon-carbon (ex. 2-354)

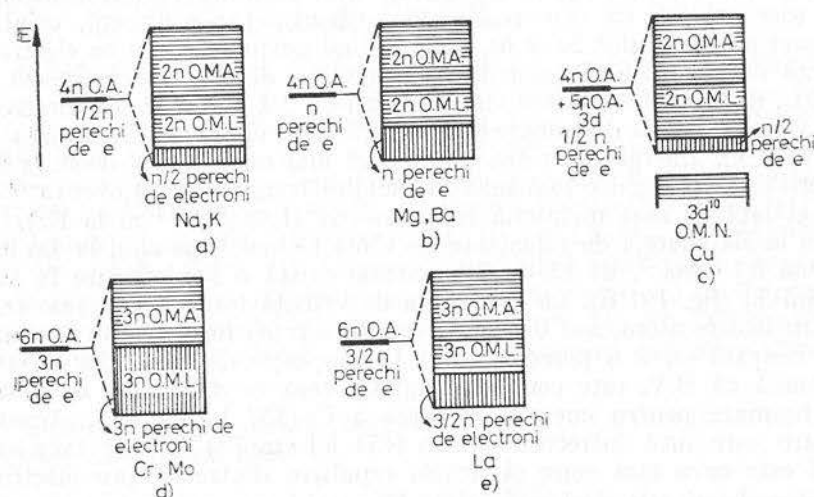


Fig. 191 Benzile de energie în metale (M.O.M.) și popularea lor cu electroni (ex. 2-355)

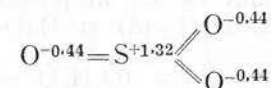
la Mg energia de legătură dintre atomii metalici în rețea (energia de rețea) este mai mare decât la Na. Verificând cu datele din enunț, se vede că energia de rețea pentru Na este de $109 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, iar pentru Mg este cu 45% mai mare ($150 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), ceea ce confirmă deducțiile făcute. Temperatura de topire și duritatea sînt mai mari la Mg. b) La K situația este aceeași ca la Na (fig. 191 a). La Cu, subnivelul $3d$ este complet ocupat, totuși nu este inert. La formarea benzilor de energie participă O.A. ns , np și chiar nd , care au energie apropiată de cea a subnivelului interior $(n-1)d$ (vezi fig. 191 c). Banda de energie formată din orbitalii exteriori este ocupată cu $n/2$ perechi de electroni care formează ca și la K legăturile în rețea. Dar energia electronilor $3d$ fiind apropiată, cu o cheltuială minimă de energie, electronii din urmă pot fi promovați pe banda superioară, participînd la realizarea legăturii în rețea. De aceea, energia de rețea la Cu este mult mai mare decât la K. La aceasta contribuie și raza atomică mult mai mică a Cu ($1,38 \times 10^{-10} \text{ m}$) față de cea a K ($1,96 \times 10^{-10} \text{ m}$); (acest fapt nu rezultă însă din interpretarea dată în cadrul M.O.M.). Deosebirea dintre valorile energiilor de rețea la K ($83 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) și cu Cu ($341 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) este mult mai mare decât la perechea Na—Mg, fiind determinată în principal, așa cum s-a arătat, de contribuția electronilor $3d^{10}$, precum și de raza atomică mult mai mică a Cu. c) La Ba, situația este aceeași ca și la Mg (punctul a). Pentru La, care are pe nivelul de valență trei electroni, participă la formarea benzii de energie orbitalii $5d$ și $6s$, dar pot participa și orbitalii $4f$, care sînt neocupați. Lantanul, cristalizînd în sistemul hexagonal, are șase orbitali cu care realizează legături pe șase direcții, orbitalii cei mai probabili sînt $5d$ și $6s$, aceștia fiind parțial ocupați cu electroni. Există deci pentru n atomi de La, $6n$ O.A., din care se formează $3n$ O.M.L. și $3n$ O.M.A. Primii sînt populați cu $3/2 n$ perechi de electroni, adică ocupă banda de energie în proporție de o optime la fel ca și la Ba (fig. 191 e). Energia de rețea este totuși mai mare la La decât la Ba, datorită razei atomice mai mici la metalul tranzițional ($1,69 \times 10^{-10} \text{ m}$ la La) față de raza metalului reprezentativ ($1,98 \times 10^{-10} \text{ m}$ la Ba). De aceea la Ba energia de rețea este de $176 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, pe cînd la La este de $368 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. d) La ambele metale există o semioocupare în subnivelul $3d$ (fig. 191 d). La Cr, banda de valență formată din șase O.A. pentru fiecare atom, sau $6n$ O.M. pentru o rețea formată din n atomi, este ocupată cu $3n$ perechi, adică în proporție de 50%, dar aceasta înseamnă că B.V. este complet ocupată, ceea ce determină o valoare relativ mare pentru energia de rețea a Cr ($337 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). Această valoare este însă întrecută de Mo ($651 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) la care raza atomică este ceva mai mare și forțele repulsive dintre cei șase electroni neîmperecheați este deci mai mică. Manganul are un electron în plus față de Cr, care ocupă un O.M.A. din banda superioară, anulînd prin

aceasta efectul liant al unui electron de pe B.V. Se formează cîte un O.M.N. pentru fiecare atom. Astfel, spre deosebire de Cr, la care $3n$ perechi de electroni ocupă în întregime cei $3n$ O.M.L. din B.V., la Mn, B.V. se ocupă numai cu $2,5n$ perechi de electroni, care asigură o legătură mai slabă în rețea, energia de rețea a Mn fiind mai mică decât la Cr. La elementele următoare, Fe, Co și Ni, efectul de legare a electronilor de pe O.M.L. scade treptat prin adăugarea a cîte unui electron în plus pe banda superioară formată din O.M.A., micșorînd tăria legăturii metalice în rețea (energia de rețea). Concomitent însă scade numărul electronilor neîmperecheați cu spin paralel și scad forțele repulsive dintre aceștia, ceea ce determină o creștere a energiei de rețea. Al doilea efect este mai puternic și energia de rețea la elementele Fe, Co și Ni este mai mare ca la Mn. În toate cazurile, metalul cu energia de rețea mai mare este mai greu fuzibil și mai dur (vezi și exercițiul 2-75). În cazurile disutate, acestea sînt: a) Mg; b) Cu; c) La și d) Cr.

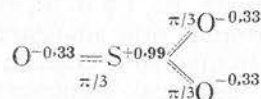
2-356. Prezența perechilor de electroni neparticipanți are următoarele consecințe: 1) micșorează U.V.; 2) determină caracterul polar al moleculei (de obicei, μ molecular $\neq 0$); 3) acționează repulsiv asupra electronilor care realizează legăturile chimice, micșorînd energia legăturii. Acest efect este mai puternic la moleculele în care un atom realizează mai multe legături, deoarece perechile E, determinînd apropierea legăturilor prin îngustarea U.V., determină creșterea forțelor repulsive dintre electronii legăturilor care se apropie prea mult (vezi diagrama din fig. 36) micșorînd stabilitatea acestora.

2-357. Se calculează sarcinile parțiale ale elementelor aplicînd procedeul de calcul din M.L.V. a) $\bar{X}_C - \bar{X}_H = 0,4$; $i = 4\%$; $\bar{X}_N - \bar{X}_C = 0,5$; $i = 6\%$; $H^{+0,04}-C^{+0,22} \equiv N^{-0,18}$ (I) sau $\bar{X}_N - \bar{X}_H = 0,9$; $i = 19\%$; și $\bar{X}_N - \bar{X}_C = 0,5$; $i = 6\%$; $H^{+0,19}-N^{-0,31} \equiv C^{+0,12}$ (II). Mai convenabilă din punct de vedere energetic este structura $H-C \equiv N$ (I). b) $H^{+0,04}-S^{-0,04} \equiv C^{+0,12} \equiv N^{-0,12}$ (I) și $H^{+0,19}-N^{-0,31} \equiv C^{+0,12} \equiv S^0$ (II); mai convenabilă energetic este structura (I). c) $O^{-0,22}-C^{+0,88} \equiv O^{-0,66}$ (I) și $O^{-0,44} \equiv C^{+0,88} \equiv O^{-0,44}$ (II). Structurile nu diferă mult. Ceva mai favorabilă este sutructura (I) pentru care unul dintre atomii de oxigen are sarcina electrică mică. e) $N^0 \equiv N^{+0,06}-O^{-0,06}$ și $N^0 \equiv N^{+0,12} \equiv O^{-0,12}$. Structura cu triplă legătură este mai stabilă, sarcina parțială a atomilor fiind mai mică.

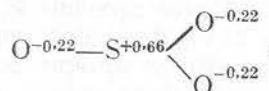
2-358. Pentru structura conținînd trei legături π localizate, sarcinile electrice sînt următoarele:



În acest caz există legături σ între O.H. sp^2 ai sulfului și O.A. p ai oxigenului și trei legături π cu O.A. p ai oxigenului și un O.A. p și doi O.A. d ai sulfului. Pentru structura conținând legături delocalizate, se formează câte o legătură σ cu O.H. sp^2 ai sulfului și O.A. p ai oxigenului și câte 2/3 legături π . În acest caz sarcinile electrice sînt:



Pentru această structură sarcinile parțiale ale atomilor sînt mai mici, deci structura este mai stabilă. În această situație se poate forma și o legătură π_{pd} , dativă, delocalizată cu unul din orbitalii d_{z^2} sau $d_{x^2-y^2}$ ai sulfului. În acest caz fiecărei legături S—O îi revine o legătură σ , o treime de legătură π_{pp} (foarte puțin stabilă) și o treime de legătură π_{pd} dativă, sarcinile parțiale ale atomilor fiind și mai mici, deoarece legătura dativă deplasează densitatea electronică de la oxigen către sulf (S←O) diminuînd efectul deplasării către atomii de O a sarcinilor electrice în molecula SO_3 . Se poate considera astfel că deplasarea electronilor este determinată de cele trei legături σ (S→O). Pentru această structură, sarcinile parțiale sînt următoarele:



Această structură prezintă stabilitate maximă. Probabil că există un echilibru între structurile discutate (vezi și exercițiul următor).

2-359. Din analiza făcută în exercițiul 2-357, a rezultat că în molecula SO_3 toate cele trei structuri presupun existența unei legături π_{pp} , care, așa cum se știe, este foarte puțin stabilă la elementele perioadei a treia, deoarece au r_a mare (chiar dacă ea este extinsă). Prin adăugarea apei, această legătură π_{pp} dispăre și rămîn numai legăturile σ și π_{pd} extinsă, care stabilizează molecula (vezi și exercițiul 2-24). Sarcinile parțiale ale atomilor sînt date în exercițiul 2-357.

2-360. Se calculează distanța H—H în cele două hidruri ale oxigenului. În apă, distanța H—H = $2 \times \text{OH} \sin (104,5/2) = 2 \times 0,96 \times 10^{-10} \times 0,79 = 1,52 \times 10^{-10}$ m. În H_2O_2 se calculează ținînd cont de cele două unghiuri. Se construiește imaginea din fig. 192, cu ajutorul căreia se calculează distanța H_1H_2 . Se procedează în modul următor: se duce $\text{H}_2\text{Q} \perp (d)$ în planul P_2 , iar în planul P_1 se construiește segmentul H_3O_2 , astfel încît $\text{H}_3\text{Q} \perp (d)$ și $\text{H}_3\text{Q} = \text{H}_2\text{Q}$. Din triunghiul

$$\text{H}_3\text{QO}_2, \text{H}_3\text{Q} = \text{H}_2\text{Q} = \text{H}_3\text{O}_2 \cos (\widehat{\text{O}_2\text{H}_3\text{Q}}) = 0,96 \times 10^{-10} \cos 98^\circ =$$

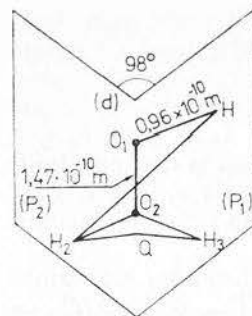


Fig. 192 Schemă pentru calcularea distanței H—H în H_2O_2 (ex. 2-360)

$= 0,95 \times 10^{-10}$ m, iar $\text{O}_2\text{Q} = \text{H}_3\text{O}_2 \sin (\widehat{\text{O}_2\text{H}_3\text{Q}}) = 0,96 \times 10^{-10} \sin 98^\circ = 0,13 \times 10^{-10}$ m. Rezultă că $\text{H}_1\text{H}_3 = 2\text{QH}_2 \sin (\widehat{\text{H}_2\text{QH}_3}/2) = 2 \times 0,95 \times 10^{-10} \sin (98/2) = 1,43 \times 10^{-10}$ m. Din triunghiul dreptunghic $\text{H}_1\text{H}_2\text{H}_3$ rezultă că $\text{H}_1\text{H}_2 = (\text{H}_1\text{H}_3^2 + \text{H}_2\text{H}_3^2)^{1/2} = (1,77^2 + 1,43^2)^{1/2} \times 10^{-10} = 2,27 \times 10^{-10}$ m. Cu aceste valori se determină interacțiunile repulsive. În apă, $U_C = \delta^2 e^2 / 4\pi\epsilon_0 r$. Se calculează δ din diferența dintre electronegativități: $\bar{X}_\text{O} - \bar{X}_\text{H} = 1,4$; $i = 39\%$; $\delta = 0,39$. $U_C = (0,39 \times 1,60 \times 10^{-19})^2 / 4 \times 3,14 \times 8,85 \times 10^{-12} \times 1,52 \times 10^{-10} = 2,30 \times 10^{-19}$ J = 1,44 eV. În H_2O_2 , $U_C = (0,39 \times 1,60 \times 10^{-19})^2 / 4 \times 3,14 \times 8,85 \times 10^{-12} \times 2,27 \times 10^{-10} = 1,54 \times 10^{-19}$ J = 0,96 eV. Datorită distanței mai mari dintre atomii H, interacțiunile repulsive în H_2O_2 sînt cu o treime mai mici decît în H_2O , deci nu repulsiile dintre protoni determină stabilitatea mult mai mică a H_2O_2 față de cea a H_2O .

2-361. În H_2S , legăturile se formează cu O.A. nehibridizați (există numai legături σ). De asemenea, diferența dintre electronegativitățile H și S este foarte mică (0,4). În SO_2 , legăturile σ se formează cu O.H. sp^2 . Există de asemenea o legătură π_{pd} delocalizată (extinsă) care stabilizează legătura S—O. În același timp, diferența dintre electronegativitățile elementelor este mult mai mare (0,9). De aceea, în pofida faptului că există o pereche E, molecula SO_2 este mult mai stabilă decît H_2S .

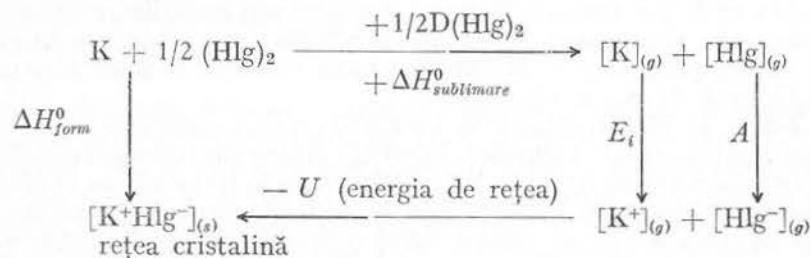
2-362. Energia transmisă se consumă pentru desfacerea următoarelor interacțiuni: **a** — interacțiuni de coeziune van der Waals ($U_L + U_K + U_D$) și a legăturilor de hidrogen (pentru procesul $(\text{HF})_n \rightarrow n/3 (\text{HF})_3$ unde $n \geq 3$); **b**, **p** — interacțiuni de coeziune van der Waals ($U_L + U_K + U_D$), în care, datorită polarității reduse U_K și U_D au valori neglijabile (vezi tabelul nr. 23); **c** legături covalente, puternice, dintre atomii de carbon hibridizați sp^2 (în plane) și legături slabe van der Waals, de dispersie, dintre plane; **d**, **u** — legături metalice; **e**, **f**, **k**, **l**, **m**, **o**, **s**, **t** — interacțiunilor de dispersie (London); **g**, **h**, **v** — interacțiuni van der Waals (U_L , U_K și U_D) și legături de hidrogen, de exem-

plu $(\text{H}_2\text{O})_n \rightarrow n \text{H}_2\text{O}$ (monomer); i, j — legături puternice prin forțe electrostatice și legături prin forțe slabe de polarizație (mai cu seamă de dispersie) care iau naștere între ioni; n, r — legături covalente puternice, formate prin O.H. sp^3 . Entalpia (căldura latentă) de vaporizare are valoare mică pentru substanțele de la punctele f, k, l, m, o, s, t, dintre care Xe și O_2 au polarizabilitatea cea mai redusă și deci entalpiile de vaporizare cele mai mici. Substanțele de la punctele c, n și r, fiind covalente, atomice, au entalpiile (căldurile latente) de vaporizare (sublimare) cele mai înalte.

2-363. a) Diferența dintre cele două entalpii de formare, reprezintă entalpia de vaporizare a apei: $\text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(g)} + \Delta H_{\text{vap}}^0$, unde $\Delta H_{\text{vap}}^0 = \Delta H_{\text{form}(g)}^0 - \Delta H_{\text{form}(l)}^0 = -242,0 - (-286,0) = 44 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; b) Vezi exercițiul 2-362 punctul g.

2-364. Se evaporă $250:4 = 62,5 \text{ g}$ apă adică $62,5/18 = 3,47$ moli. Căldura consumată: $3,47 \times 44 = 152,7 \text{ kJ}$. Vaporii de apă au temperatura de 100° și se răcesc la 20° . Se produce condensarea și apoi răcirea apei. Cantitatea de căldură care trebuie îndepărtată este egală cu $152,7 + 62,5 \times 4,2 \times 10^{-3}(100 - 20) = 173,7 \text{ kJ}$. Această cantitate de căldură se îndepărtează cu apă rece: $173,7 = m \times 4,2(16 - 15)$; $m = 41,4 \text{ kg}$ apă de răcire.

2-365. Se calculează pentru toate cazurile energia de rețea cu ciclul Haber-Born după exemplul din exercițiul 2-298.



Pentru KF, $U = \Delta H_{\text{form}}^0 - 1/2 D - \Delta H_{\text{subl}}^0 - E_i - A = -[563 - 158/2 - 82,9 - (4,34 - 3,45) \times 1,6 \times 10^{-19} \times 6,02 \times 10^{23} \times 10^{-3}] = -315,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; pentru KCl, $U = -[437 - 243/2 - 82,9 - (4,34 - 3,61) \times 1,6 \times 10^{-19} \times 6,02 \times 10^{23} \times 10^{-3}] = -225,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; pentru KBr, $U = -[394 - 193/2 - 82,9 - (4,34 - 3,36) \times 1,6 \times 10^{-19} \times 6,02 \times 10^{23} \times 10^{-3}] = -204,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; pentru KI, $U = -[330 - 151/2 - 82,9 - (4,34 - 3,06) \times 1,6 \times 10^{-19} \times 6,02 \times 10^{23} \times 10^{-3}] = -48,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Se calculează energiile de hidratare ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$): $-763,2$ (KF), $-690,0$ (KCl), -657 (KBr), $-612,6$ (KI). Se calculează energia degajată la dizolvarea sărurilor în apă, luând în considerație cele două procese care însoțesc dizolvarea: distrugerea rețelei cristaline

ca urmare a desprinderii ionilor din rețea sub influența moleculelor de apă, care este un proces endoterm, și hidratarea ionilor, care este un proces exoterm. Se neglijează energia altor interacțiuni, ca de exemplu energia cheltuită pentru ruperea legăturilor dintre moleculele de apă la dizolvarea sării, care are valoarea relativ mică față de energia celorlalte interacțiuni. Căldura degajată la dizolvarea sărurilor are următoarele valori: $-763,2 + 315,4 = -447,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (KF); $-690,0 + 225,3 = -464,7$ (KCl); $-657 + 204,8 = -452,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (KBr); $-612,6 + 48,3 = -564,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (KI). Se vede că energia de hidratare a anionilor scade în secvența: $\text{F}^- \gg \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$, iar căldura de dizolvare, care este influențată și de variația energiei de rețea, crește în secvența: $\text{KF} < \text{KBr} < \text{KCl} < \text{KI}$. b) Dacă la dizolvarea unui mol de KCl se degajă $464,7 \text{ kJ}$, atunci $116,2 \text{ kJ}$ se degajă când se dizolvă $116,2:464,7 = 0,25$ moli. Dacă în 200 ml soluție se găsesc $0,25$ moli, într-un litru de soluție se găsesc $0,25 \times 10^3/20 = 1,25$ moli. Soluția are concentrația de $1,25 \text{ mol/l}$.

2-366. Asocierea moleculelor prin legături de hidrogen determină o valoare crescută a entalpiei de vaporizare, deoarece, pentru a se vaporiza lichidul, trebuie să se rupă nu numai interacțiunile de coeziune de tip van der Waals, ci și legăturile de hidrogen care unesc moleculele. Acest consum suplimentar de energie determină valori crescute și pentru entalpia de vaporizare, care abate entropia (ΔS) de la valoarea medie de $\Delta S \approx \Delta H/T \approx 90 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{grad}^{-1}$, cu o valoare cu atât mai mare cu cât energia legăturilor de hidrogen este mai mare. Din valoarea acestei abateri se pot face aprecieri semicantitative privind tăria legăturilor de hidrogen sau se poate stabili calitativ dacă moleculele sînt sau nu sînt asociate în stare lichidă.

2-367. a și g — se desface o parte din legăturile de hidrogen (U_H) și slăbesc forțele de coeziune van der Waals, de dispersie (U_L), de orientare (U_R) și de inducție (U_D); b — slăbesc forțele de dispersie (U_L); c — slăbesc interacțiunile electrostatice (de schimb) puternice și interacțiunile de polarizație, mai ales forțele de dispersie (de schimb cuantic sau London), care sînt însă slabe, în comparație cu primele; d — slăbesc legăturile metalice; e — slăbesc forțele de dispersie (de schimb cuantic), foarte slabe; f — la fel ca la punctul c, numai că interacțiunile prin forțe de polarizație sînt mai puternice, deoarece anionul are polarizabilitate mai mare decît anionul clorură; h — se desfac legăturile covalente Si—C.

Relații de calcul

Mărimea determinată	Relația de calcul în SI	u.m. în SI	Numărul relației în text
1	2	3	4
<i>I. Relațiile din teoria lui Bohr pentru atomii monoelectronici</i>			
Raza atomului în funcție de n	$r_n = (h^2 \epsilon_0 / \pi m e^2) n^2 / Z = r_0 n^2 / Z$ $r_0 = a_0 = 0,529 \times 10^{-10}$	m	1-1
Volumul atomului în funcție de n	$V_n = 4\pi r_n^3 / 3 = 4\pi r_0^3 n^6 / 3 = 0,62 \times 10^{-30} n^6$	m ³	1-2
Viteza liniară a electronului pe nivelul n	$v_n = (e^2 / 2h\epsilon_0) Z / n = v_0 Z / n$ $v_0 = 2,187 \times 10^6$	m · s ⁻¹	1-3
Impulsul electronului pe nivelul n	$\vec{p}_n = mv_n = (me^2 / 2h\epsilon_0) Z / n = p_0 Z / n$ $p_0 = 1,992 \times 10^{-24}$	kg · m · s ⁻¹	1-4
Momentul cinetic orbital (momentul cantității de mișcare) pe nivelul n	$\vec{p}_l = mv_n r_n = nh / 2\pi = nh$ $\hbar = 1,0545 \times 10^{-34}$	J · s	1-5
Durata unei evoluții în jurul nucleului (perioada) pe nivelul n	$\tau_n = 2 r_n / v_n = (4h^3 \epsilon_0^3 / me^4) n^3 / Z^2 = \tau_0 n^3$ $\tau_0 = 1,520 \times 10^{-16}$	s	1-6
Frecvența de rotație pe nivelul n	$\nu_n = 1/\tau_n = v_n / 2\pi r_n = Z^2 / \tau_0 n^3 = \nu_n Z^2 / n^3$ $\nu' = 0,658 \times 10^{16}$	s ⁻¹	1-7
Energia cinetică pe nivelul n	$E_{cn} = mv_n^2 / 2 = (me^4 / 8h^2 \epsilon_0^2) Z^2 / n^2 = E_{c0} Z^2 / n^2$ $E_{c0} = 21,784 \times 10^{-19} \text{ J} = 13,598 \text{ eV} = W_0$	J, eV	1-8

(Continuare tabelul 24)

1	2	3	4
Energia potențială pe nivelul n	$E_{pn} = -e^2 Z^2 / 4\pi \epsilon_0 r_n = - (me^4 / 4h^2 \epsilon_0^2) Z^2 / n^2 = E_{p0} Z^2 / n^2$ $E_{p0} = -2E_{c0} = -2W_0 = -43,56 \times 10^{-19} \text{ J} = -27,196 \text{ eV}$	J, eV	1-9
Energia totală pe nivelul n	$W_n = E_c + E_p = -E_c = - (me^4 / 8h^2 \epsilon_0^2) Z^2 / n^2 = -W_0 Z^2 / n^2$ $W_0 = -E_{c0} = E_{p0} / 2 = -21,784 \times 10^{-19} \text{ J} = -13,598 \text{ eV}$	J, eV	1-10
Energia absorbită sau cedată la tranziția electronului între nivele n_1 și n_2	$\Delta W = W_2 - W_1 = h\nu = (me^4 / 8h^2 \epsilon_0^2) Z^2 (1/n_1^2 - 1/n_2^2) = W_0 Z^2 (1/n_1^2 - 1/n_2^2)$	J, eV	1-11
Numărul de undă a luminii absorbite sau emise de atom, la tranziția electronului între nivelele n_1 și n_2	$\tilde{\nu} = 1/\lambda = (me^4 / 8h^3 c \epsilon_0^2) Z^2 (1/n_1^2 - 1/n_2^2) = RZ^2 (1/n_1^2 - 1/n_2^2)$ $R_\infty = 1,0967758 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ (determinată) $R = 1,0973742 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ (calculată) $R(\text{H}) = 1,096775 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ (corectată)	m ⁻¹ și submul- tiplici	1-12

II. Relații derivate din teoria lui Bohr pentru atomi monoelectronici

Numărul cuantic n din raportul razelor pentru două stări energetice staționare	$(r_{n1}/r_{n2})^{1/2} = n$	—	1-13
Diferența dintre energia cinetică a electronului în două stări staționare	$\Delta E_c = E_{c1} - E_{c2} = E_{c0} (1/n_1^2 - 1/n_2^2)$	J, eV	1-14
Numărul cuantic n , din valoarea energiei cinetice	$n = (E_{c0} Z^2 / E_{cn})^{1/2}$	—	1-15

	1	2	3	4
Numărul cuantic n , din valoarea energiei totale	$n = (W_0 Z^2 / W_n)^{1/2}$		—	1-16
Numărul cuantic n , din valoarea diferenței de energie totală	$n_1 = [n_2 / (1 + n_2 \Delta W / W_0^2)]^{1/2}$ $n_2 = [n_1 / (1 - n_1 \Delta W / W_0^2)]^{1/2}$		—	1-17 1-17'
Energia absorbită de un mol de gaz diatomic la excitarea $n_i \rightarrow n_f$	$W = (2Nmc^4 / 8h^2 \epsilon_0^2) Z^2 (1/n_i^2 - 1/n_f^2) =$ $= 2NW_0 Z^2 (1/n_i^2 - 1/n_f^2)$		J, eV	1-18
Energia absorbită de electronul care părăsește atomul (energie de extracție)	$E_{ex} = E_i + E_c = E_i + mv^2/2 = W_0 Z^2 / n^2 + mv^2/2$		J, eV	1-19
Energia de ionizare	$E_i = W_0 Z^2 / n^2 = Rch Z^2 / n_i^2$ $E_i(H) = W_0 = 13,598 \text{ eV} = 21,784 \text{ J}$		J, eV	1-20
Viteza electronului expulzat din atom la ionizare	$v = [2(E_{ex} - E_i) / m]^{1/2}$		m · s ⁻¹	1-21
Energia cedată de electron la revenirea din afara atomului pe unul din nivelele de energie din atom	$\Delta W = (E_i / n^2) + E_c = (E_i / n^2) + (mv^2 / 2)$		J, eV	1-22
Lungimea de undă emisă la revenirea electronului din afara atomului	$\lambda = hc / [(E_i / h^2) + E_c]$		m (nm)	1-23
III. Relații din teoria Bohr-Sommerfeld				
Relația dintre numerele cuantice radial (n_r), azimutal (n_φ) și total sau principal (n)	$n_r + n_\varphi = n$		—	1-24

	1	2	3	4
Semiaxa mare a orbitei eliptice în funcție de n	$a = (h^2 \epsilon_0 / \pi m e^2) n^2 / Z$		m	1-25
Semiaxa mică a orbitei eliptice în funcție de numerele cuantice azimutal și total	$b = a n_\varphi / n$ $(n = 1, 2, 3, \dots n)$		m	1-26
Energia electronului pe orbita eliptică	$W = -Ze^2 / 8\pi \epsilon_0 a = (mc^4 / 8\epsilon_0^2 h^2) Z^2 / n^2$		J, eV	1-27
Cuantificarea momentului cinetic orbital în funcție de n_φ	$\vec{p}_\varphi = n_\varphi h / 2\pi = n_\varphi \hbar$		J·s, eV·s	1-28
Cuantificarea momentului cinetic orbital în funcție de l , cuantificarea în plan	$\vec{p}_l = mvr = lh / 2\pi = l\hbar$		J·s, eV·s	1-29
Cuantificarea momentului cinetic orbital în câmp magnetic, cuantificarea în spațiu	$\vec{p}_l \cos \alpha = m\hbar / 2\pi = m\hbar = m_l \hbar$		J·s, eV·s	1-30
Numărul de stări distincte (orbite, orbitali) în funcție de l , (fără a ține seama de spin) sau multiplicitatea momentului cinetic orbital	$2l + 1$		—	1-31
Idem cu considerarea spinului	$2(2l + 1)$		—	1-31'
Ordinul degenerării totale (sau multiplicității totale), $C_{2(2l+1)}^k$ pentru un număr de k electroni echivalenți	$C_{2(2l+1)}^k = [2(2l + 1)! / (k! 2(2l + 1) - k!)]$		—	1-31''
Numărul de stări distincte (orbite, orbitali) în funcție de n (fără a se ține seama de spin)	$\sum_0^{n-1} (2l + 1) = n^2$		—	1-32

1	2	3	4
Idem cu considerarea spinului	$\sum_0^{n-1} 2(2l+1) = 2n^2$	—	1-32'
Momentul cinetic de spin	$\vec{p}_s = sh/2\pi = s\hbar; s = 1/2$	J·s, eV·s	1-33
Multiplicitatea de spin	$S = 2s + 1$	—	1-34
Momentul magnetic orbital în funcție de l (în magnetoni Bohr-Procopiu — μ_0)	$\vec{\mu}_l = l e \hbar / 4 \pi m = l \mu_0$	A·m ²	1-35
Momentul magnetic de spin în funcție de s	$\vec{\mu}_s = \pm g s \mu_0$ (g — factorul giromagnetic al electronului $g = 1 + \{[j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)]/2j(j+1)\}; g = 2,0023$)	A·m ²	1-36

IV. Modelul vectorial al atomului

Momentul cinetic de spin total al atomului	$\vec{M}_S = \sum_i \vec{p}_{si} = \vec{p}_{s1} + \vec{p}_{s2} + \dots + \vec{p}_{si}$	J·s, eV·s	1-37
Numărul cuantic de spin total	$S = +s_1 + s_2 + \dots + s_i = \sum_i s_i$	—	1-38
Momentul cinetic orbital total (al atomului)	$\vec{M}_L = \sum_i \vec{p}_{li} = \vec{p}_{l1} + \vec{p}_{l2} + \dots + \vec{p}_{li}$	eV·s, J·s	1-39
Numărul cuantic orbital total al atomului (Valoarea scalară a lui M_L este L)	$L = m_{l1} \pm m_{l2} + \dots \pm m_{li}$	J·s, eV·s	1-40

(Continuare tabelul 24)

1	2	3	4
Momentul cinetic global al electronului	$\vec{p}_j = \vec{p}_l + \vec{p}_s$	J·s, eV·s	1-41
Idem în mecanica cuantică	$\vec{p}_j = [j(j+1)]^{1/2} \hbar / 2\pi = [j(j+1)]^{1/2} \hbar$		1-41'
Numărul cuantic intern al electronului	$j = l \pm s$		1-42
Momentul cinetic total (al atomului)	$\vec{M}_J = \vec{p}_L \pm \vec{p}_S = \sum_i \vec{p}_{ji} = \sum_i \vec{p}_{li} \pm \sum_i \vec{p}_{si}$	J·s, eV·s	1-43
Idem în mecanica cuantică	$\vec{M}_J = [J(J+1)]^{1/2} \hbar / 2\pi = [J(J+1)]^{1/2} \hbar$		1-43'
Numărul cuantic intern total al atomului	$J = L \pm S = \sum_i l_i + \sum_i s_i$ (Cuplaj normal, LS) $J = \sum_i j_i = \sum_i (l \pm s)_i$ (Cuplaj jj)		1-44 1-44'
Momentul cinetic orbital al electronului în mecanica cuantică și momentul cinetic orbital total	$\vec{p}_l = m v r_n = [l(l+1)]^{1/2} \hbar / 2\pi = [l(l+1)]^{1/2} \hbar$ $\vec{M}_L = [L(L+1)]^{1/2} \hbar / 2\pi = [L(L+1)]^{1/2} \hbar$	J·s, eV·s	1-45 1-45'
Momentul magnetic orbital și momentul magnetic de spin al electronului în mecanica cuantică	$\vec{\mu}_l = [l(l+1)]^{1/2} \mu_0$ $\vec{\mu}_s = g[s(s+1)]^{1/2} \mu_0$	A·m ² A·m ²	1-46 1-46'
Momentul cinetic de spin al electronului în mecanica cuantică și momentul cinetic de spin total	$\vec{p}_s = [s(s+1)]^{1/2} \hbar / 2\pi = [s(s+1)]^{1/2} \hbar$ $\vec{M}_S = [S(S+1)]^{1/2} \hbar / 2\pi = [S(S+1)]^{1/2} \hbar$		1-47 1-47'
Momentul magnetic de spin total în mecanica cuantică	$\vec{M}_S = g[S(S+1)]^{1/2} \mu_0$	A·m ²	1-48
Momentul cinetic total al atomului	$\vec{M}_J = [J(J+1)]^{1/2} \hbar / 2\pi = [L(L+1) \pm L(S+1)]^{1/2} \hbar / 2\pi$		1-48'

1	2	3	4
Simbolul de microstare (simbolul spectral)	$2S+1L_J$	—	1-49
V. Relațiile lui L. de Broglie și W. Heisenberg			
Relația lui Louis de Broglie pentru particule de câmp ($m_0 = 0$)	$\lambda = h/mc = h/p$	m	1-50
Relația lui L. de Broglie, scrisă pentru particule cu masă de repaus nenulă și $v < c$	$\lambda = h/mv = h/p$	m	1-51
Energia cinetică a electronilor în tuburile catodice, în funcție de tensiunea de accelerare U	$mv^2/2 = eU$	J, eV	1-52
Lungimea de undă asociată electronilor în tuburile catodice, în funcție de U , tensiunea de excitare	$\lambda = h/(2emU)^{1/2}$	m	1-53
Propagarea unei unde staționare pe un contur circular	$2\pi r_n = n\lambda$		1-54
Relația de incertitudine a lui Heisenberg scrisă pentru impulsul și coordonata pozițională a electronului	$\Delta x \Delta \vec{p} \approx h/4\pi \approx \hbar/2$ Δx — incertitudinea în determinarea coordonatei poziționale $\Delta \vec{p}$ — idem pentru impuls		1-55
Relația de incertitudine scrisă pentru energie și timp	$\Delta W \Delta \tau \approx h/4\pi \approx \hbar/2$		1-56
Idem pentru frecvență și timp	$\Delta \nu \Delta \tau \approx \pi/4$		1-56'

1	2	3	4
VI. Ecuația lui Schrödinger			
Ecuația lui Schrödinger atemporală (de amplitudine)	$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (W - E_p) \Psi = 0$		1-57
Ecuația temporală	$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} + \frac{2m}{\hbar^2} \frac{\partial \Psi}{\partial t} - \frac{2m}{\hbar^2} E_p \Psi = 0$		1-58
Ecuația de amplitudine scrisă în coordonate sferice	$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \Psi}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \varphi^2} \right] + \frac{2m}{\hbar^2} \left(E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \Psi = 0$		1-59
Ecuația atemporală scrisă cu operator laplacean	$\Delta \Psi + \frac{2m}{\hbar^2} (W - E_p) \Psi = 0$, sau $\Delta \Psi + \frac{2m}{\hbar^2} \left(E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \Psi = 0$		1-60
Relațiile dintre coordonatele sferice și cele carteziane	$x = r \sin \theta \cos \varphi$ $y = r \sin \theta \sin \varphi$ $z = r \cos \theta$		1-61
Probabilitatea de a găsi electronul în elementul de volum dV din jurul nucleului	$ \Psi ^2 dV = \Psi ^2 dx dy dz = \Psi^* \Psi dV = dP$		1-62

1	2	3	4
Densitatea de probabilitate	$dP/dV = \Psi ^2 = \Psi\Psi^*$		1-63
Probabilitatea de a găsi electronul în orice spațiu din jurul nucleului	$P = \int_{\infty} \Psi ^2 dV = \int_{\infty} \Psi\Psi^* dV$		1-64
Condiția de normare a funcției de undă	$P = \int_{\infty} \Psi ^2 dV = \int_{\infty} \Psi\Psi^* dV = 1$		1-65
Descompunerea ecuației lui Schrödinger într-un produs de trei funcții	$\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$		1-66
Funcția de undă radială: $R(r)$	$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) - \frac{A}{r^2} R + \frac{2m}{\hbar} \left(E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) R = 0$ $A = l(l+1)$		1-67
Funcția de undă longitudinală, polară, sau zenitală $\Theta(\theta)$	$\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \left(A - \frac{C}{\sin^2 \theta} \right) \Theta = 0$ $A = l(l+1); C = m^2_l$		1-68
Funcția de undă azimutală $\Phi(\varphi)$	$\frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} + C\Phi = 0$		1-69
Soluția ecuației de undă (radială) pentru orbitalul 1s. Funcția proprie Ψ_{100} (monoelectronică, hidrogenoidă)	$\pi^{-1/2} (Z/r_0)^{3/2} e^{-Zr/r_0} = \Psi_{100}$		1-70
Idem pentru orbitalul 2s. Funcția proprie Ψ_{200} (monoelectronică, hidrogenoidă)	$(32\pi)^{1/2} (Z/r_0)^{3/2} [2 - (Zr/r_0)] e^{-Zr/2r_0} = \Psi_{200}$		1-71

1	2	3	4
Idem pentru orbitalul 3s. Funcția proprie Ψ_{300} (monoelectronică, hidrogenoidă)	$(1/18) (3\pi)^{-1/2} (Z/r_0)^{3/2} [27 - (18Zr/r_0) + (2Z^2 r^2/r_0^2)] e^{-Zr/3r_0} = \Psi_{300}$		1-72
Soluțiile ecuației de undă pentru orbitalul 2p componenta radială R (polinomul Legendre)	$(1/24)^{1/2} (Z/r_0)^{3/2} r e^{-Zr/2r_0}$ pentru Ψ_{210} și $\Psi_{21\pm 1} = \Psi_{2p_x}; \Psi_{2p_y}; \Psi_{2p_z}$		1-73
Idem, produsul dintre componentele unghiulare Θ și Φ	$(3/4\pi)^{1/2} \cos \theta$ pentru Ψ_{210} ($2p_z$) $(3/4\pi)^{1/2} \sin \theta \cos \varphi$ „ Ψ_{211} ($2p_x$) $(3/4\pi)^{1/2} \sin \theta \sin \varphi$ „ Ψ_{21-1} ($2p_y$)		1-74 1-75 1-76
Expresia funcției de undă $\Psi_{nlm} = \Psi(r, \theta, \varphi)$ și simbolul complet pentru orbitalii 2p	$(3/32\pi)^{1/2} (Z/r_0)^{3/2} r e^{-Zr/2r_0} \cos \theta = \Psi_{210} = \Psi_{2p_z}$		1-77
Funcțiile proprii Ψ_{210}, Ψ_{211} și Ψ_{21-1} (monoelectronice, hidrogenoide)	$(1/32\pi)^{1/2} (Z/r_0)^{3/2} r \cos \theta e^{-Zr/2r_0} \sin \theta = \Psi_{211} = \Psi_{2p_x}$ $(1/32\pi)^{1/2} (Z/r_0)^{3/2} r e^{-Zr/2r_0} \sin \theta \sin \varphi = \Psi_{21-1} = \Psi_{2p_y}$		1-78 1-79
Soluțiile ecuației de undă pentru orbitalii 3p, componenta radială R , polinomul Legendre	$(4/81 \times 6^{1/2}) (Z/r_0)^{3/2} r [6 - (Zr/r_0)] e^{-Zr/3r_0}$ pentru Ψ_{310} și $\Psi_{31\pm 1} = \Psi_{3p_x}, \Psi_{3p_y}, \Psi_{3p_z}$		1-80
Idem, produsul dintre componentele unghiulare Θ și Φ	$(3/4\pi)^{1/2} \cos \theta$ pentru Ψ_{310} ($3p_z$) $(3/4\pi)^{1/2} \sin \theta \cos \varphi$ pentru Ψ_{311} ($3p_x$) $(3/4\pi)^{1/2} \sin \theta \sin \varphi$ pentru Ψ_{31-1} ($3p_y$)		1-81 1-82 1-83
Expresia funcției de undă $\Psi_{nlm} = \Psi(r, \theta, \varphi)$ și simbolul complet pentru orbitalii 3p	$[(2/\pi)^{1/2} 81] (Z/r_0)^{3/2} r [6 - (Zr/r_0)] e^{-Zr/3r_0} \cos \theta = \Psi_{310} = \Psi_{3p_z}$		1-84

1	2	3	4
Funcțiile proprii Ψ_{310} , Ψ_{311} și Ψ_{31-1} (monoelectronice, hidrogenoide)	$\frac{1}{81}(\pi)^{1/2}(Z/r_0)^{3/2}r[6-(Zr/r_0)]e^{-Zr/3r_0}\sin\theta\cos\varphi =$ $= \Psi_{311} = \Psi_{3p_x}$ $[\frac{1}{81}(\pi)^{1/2}(Z/r_0)^{3/2}r[6-(Zr/r_0)]e^{-Zr/3r_0}\sin\theta\sin\varphi =$ $= \Psi_{31-1} = \Psi_{3p_y}$		1-85 1-86
Soluțiile ecuației de undă pentru orbitalii 3d, componenta radială (R)	$4/81 \times 30^{1/2}(Z/r_0)^{7/2}r^2e^{-Zr/3r_0}$ pentru Ψ_{320}, $\Psi_{32\pm 1}$, $\Psi_{32\pm 2}$ sau $\Psi_{3d_{xy}}$, $\Psi_{3d_{yz}}$, $\Psi_{3d_{xz}}$, $\Psi_{3d_{x^2-y^2}}$, $\Psi_{3d_{z^2}}$		1-87
Idem, produsul dintre componentele unghiulare Θ și Φ	$4(5/\pi)^{1/2}(3\cos^2\theta - 1)$ pentru $\Psi_{320}(3d_{z^2})$ $(30/8\pi)^{1/2}\sin\theta\cos\theta\cos\varphi$ pentru $\Psi_{321}(3d_{xz})$ $(30/8\pi)^{1/2}\sin\theta\cos\theta\sin\varphi$ pentru $\Psi_{32-1}(3d_{yz})$ $(1/4)(15/\pi)^{1/2}\sin^2\theta\cos^2\varphi$ pentru $\Psi_{322}(3d_{x^2-y^2})$ $(1/4)(15/\pi)^{1/2}\sin^2\theta\sin^2\varphi$ pentru $\Psi_{32-2}(3d_{xy})$		1-88 1-89 1-90 1-91 1-92
Ecuația funcției de undă $\Psi_{nlm} = \Psi(r, \theta, \varphi)$ și simbolul complet pentru orbitalii 3d	$(1/81)(6\pi)^{-1/2}(Z/r_0)^{3/2}r^2e^{-Zr/3r_0}(3\cos^2\theta - 1) =$ $= \Psi_{3d_z^2} = \Psi_{320}$		1-93
Funcțiile proprii Ψ_{320} , Ψ_{321} , Ψ_{32-1} , Ψ_{322} și Ψ_{32-2} (monoelectronice, hidrogenoide)	$(2/81)(2\pi)^{-1/2}(Z/r_0)^{3/2}r^2e^{-Zr/3r_0}\sin\theta\cos\theta\cos\varphi =$ $= \Psi_{3d_{xz}} = \Psi_{321}$ $(2/81)(2\pi)^{-1/2}(Z/r_0)^{3/2}r^2e^{-Zr/3r_0}\sin\theta\cos\theta\sin\varphi =$ $= \Psi_{3d_{yz}} = \Psi_{32-1}$ $(1/81)(2\pi)^{-1/2}(Z/r_0)^{3/2}r^2e^{-Zr/3r_0}\sin^2\theta\cos^2\varphi =$ $= \Psi_{3d_{x^2-y^2}} = \Psi_{322}$ $(1/81)(2\pi)^{-1/2}(Z/r_0)^{3/2}r^2e^{-Zr/3r_0}\sin^2\theta\sin^2\varphi =$ $= \Psi_{3d_{xy}} = \Psi_{32-2}$		1-94 1-95 1-96 1-97

1	2	3	4
Numărul suprafețelor nodale interioare (S.N.I.) în funcție de n și l .	S.N.I. = $n - l - 1$		1-98
VII. Proprietățile atomilor			
Legea lui Moseley	$\nu^{1/2} = C(Z - a) = CZ_{ef}$ unde $C = Rc(1/n_1^2 - 1/n_2^2)$ a - constanta de ecranare (Moseley) pentru spectrele de raze X	$s^{-1/2}$	1-99
Sarcina nucleară efectivă a unui atom cu mai mulți electroni (plurielectronic)	$Z_{ef} = Z - \sigma$ σ - constanta de ecranare (Slater)		1-100
Ecuația funcției de undă Ψ_{100} pentru atomii plurielectronici	$\Psi_{100} = 1/\pi^{1/2}(Z_{ef}/r_0)^{3/2}e^{-Z_{ef}r/r_0}$		1-100'
Energia de ionizare a unui atom plurielectronic dedusă din relația 1-20	$E_i = W_0(Z_{ef}/n_{ef})^2 = W_0(Z - \sigma)^2/n_{ef}^2$	J, eV	1-101
Frecvența radiației X emise de un element	$\nu = RcZ_{ef}^2(1/n_1^2 - 1/n_2^2)$ unde $Z_{ef}^2 = (Z - a)^2$ sau $\nu^{1/2} = [Rc(1/n_1^2 - 1/n_2^2)]^{1/2}Z_{ef}$	s^{-1}	1-102 1-103
Lungimea de undă λ a radiației X emise de un element	$\lambda = RZ_{ef}^2/(1/n_1^2 - 1/n_2^2)$	m	1-104
Sarcina nucleară, Z , în funcție de λ , lungi- mea de undă a radiației emise	$Z = [1/\lambda Rc(1/n_1^2 - 1/n_2^2)]^{1/2} + 1$	—	1-105
Termen spectral de raze X (T_x) Numărul cuantic principal efectiv n_{ef} calculat de Slater, în funcție de n	$T_x = RZ_{ef}^2/n_{ef}^2 = R(Z - a)^2/n_{ef}^2$ $n = 1 \quad 2 \quad 3 \quad 4 \quad 5 \quad 6$ $n_{ef} = 1,0 \quad 2,0 \quad 3,0 \quad 3,7 \quad 4,0 \quad 4,2$	—	1-106

1	2	3	4
Energia de extragere a electronului prin efect fotoelectric	$E = E_0 + E_r = E_0 + mv^2/2$ $E_0 = h\nu_0 = hc/\lambda_0$ E_0 — energia minimă necesară extracției fotoelectronului (prag-fotoelectric); ν_0 — frecvența și λ_0 — lungimea de undă a radiației luminoase, corespunzătoare pragului fotoelectric (frecvența de prag)	J, eV	1–107 1–108
Relațiile pentru calcularea electronegativității după Pauling	$\bar{X}_A - \bar{X}_B = C(\Delta)^{1/2}$, unde $C = 0,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ $\Delta = E'_{AB} - E_{AB} = E_{AB} - (E_{AA} + E_{BB}/2)$ E'_{AB} — energia legăturii AB — determinată experimental $E_{AB} = (E_{AA} + E_{BB})/2$ $\bar{X}_A - \bar{X}_B = C[E'_{AB} - (E_{AA} + E_{BB}/2)]^{1/2}$ E_{AA}, E_{BB}, E_{AB} — energii de legătură	—	1–109 1–110 1–111 1–112
Relația lui Mulliken pentru calcularea coeficientului de electronegativitate	$X_E = (E_{i(1)} + A)/2 \times 3,15 = (E_{i(1)} + A)/6,30$	—	1–113
Relațiile pentru determinarea coeficienților de electronegativitate după Allred și Rochow	$F = e^2 Z_{ef} / 4\pi^2 \epsilon_0 r^2$ $\bar{X}_E = (0,359 \times 10^{20} Z_{ef} / r^2) + 0,744$ $\bar{X}_E = [0,359 \times 10^{20} (Z - \sigma) / r^2] + 0,744$ unde σ — constanta de ecranare după Slater		1–114 1–115 1–115'
Momentul magnetic (în μ_0), determinat de numărul electronilor necuplați, n	$\vec{M}_s = [n(n+2)]^{1/2} \mu_0$ n — numărul electronilor neîmperecheați		1–116
Susceptivitatea dia magnetică, χ_{md} Relația lui Langevin	$\chi_{md} = -N e^2 \sum f^2 / 24 \pi \epsilon_0 m c^2 =$ $= -2,8 \times 10^8 \sum f^2$	(r în m)	1–117 1–117'

(Continuare tabelul 24)

1	2	3	4
Numărul atomic Z din relația lui Moseley scrisă pentru energie	$Z_{ef} = [W/Rch (1/n_1^2 - 1/n_2^2)]^{1/2}$ $Z = Z_{ef} + a$		1–118
Lungimea de undă optică emisă de un atom hidrogenoid	$\lambda = 1/\tilde{\nu} = 1/Z^2 R (1/n_1^2 - 1/n_2^2)$	m sau sub- multipli	1–119
Masa redusă sau masa ponderată	$\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ m_1 și m_2 — masa a două particule, de exemplu electron și nucleu		1–120
Valoarea corectată a constantei lui Rydberg, calculată pentru atomii monoelectronici	$R' = R/[1 + (m_e/m_n)]$ m_e — masa electronului; m_n — masa nucleului $R' = R/[1 + (m_e N/A)] = R/[1 + (5,486 \times 10^{-4}/A)]$ A — număr de masă în u N — numărul lui Avogadro		1–121 1–121'
Masa electronului din spectrul optic	$m_e = [(R/R') - 1] (A/N)$	kg	1–122
Constanta lui Rydberg din valoarea energiei de ionizare	$R = E_i n^3 / hc Z^2 = 8,0656 \times 10^5 E_i n / Z^2$ pentru E_i în eV		1–123
Puterea de rezoluție a unui aparat optic	$A = \lambda / \Delta \lambda$		1–124
Constanta de ecranare (Moseley) în funcție de frecvența radiației K α (X)	$a = Z - (4\sqrt{3}/3 R_c)^{1/2}$		1–125
Energia radiației X emise de un element de pe un anticatod	$E = h\nu = Rch Z_{ef}^2 (1/n_1^2 - 1/n_2^2) =$ $= Rch (Z - a)^2 (1/n_1^2 - 1/n_2^2)$		1–126

1	2	3	4
Energia liniei K α corespunzătoare ionizării interne a atomului	$E_{(K\alpha)} = h\nu = hRc (Z - a)^2$		1-127
Potențialul de accelerație a electronilor într-un tub catodic	$U = E_{(K\alpha)}/e$	V	1-127'
Sarcina nucleară efectivă în funcție de energia de ionizare pentru atomii plurielectronici	$Z_{ef} = (n_{ef}^2 E_i / W_0)^{1/2}$		1-128
Energia de ionizare a unui mol de substanță elementară	$E_i = E_{i(I)} Ne$ $E_{i(I)}$ - energia de ionizare în eV	eV	1-129
Energia de ionizare pentru un g de substanță elementară	$E_i = E_{i(I)} Ne / A$ A - masă atomică		1-129'
Energia totală a electronului în atomii plurielectronici	$W = W_0 (Z_{ef} / n_{ef})^2$		1-130
Relația efectului fotoelectric scrisă pentru lungimea de undă și pentru frecvență	$1/\lambda = 1/\lambda_0 + 1/\lambda_c$ $\nu = \nu_0 + \nu_c$ λ_c și ν_c - lungimea de undă și respectiv frecvența corespunzătoare E_c cu care electronul părăsește atomul		1-131 1-131'

VIII. Legătura chimică

Ecuatia funcției de undă moleculară obținută prin C.L.O.A.O.M. și densitatea de probabilitate

$$\Psi^{mol} = c_a \Psi^a \pm c_b \Psi^b \pm \dots$$

$$\Psi^{2mol} = (c_a \Psi^a \pm c_b \Psi^b)^2$$

2-1
2-1'

1	2	3	4
Numărul structurilor limită (S.L.) în funcție de un număr par N de electroni și numărul n de legături	$S.L. = N! / (N/2)! (N/2 + 1)!$ $S.L. = 4^n$		2-2 2-2'
Funcțiile de undă rezultate prin C.L.O.A. ns cu np_x , np_y și np_z la hibridizarea sp^3	$\Psi^I = a_1 \Psi^s + b_1 \Psi^{p_x} + c_1 \Psi^{p_y} + d_1 \Psi^{p_z}$ $\Psi^{II} = a_2 \Psi^s + b_2 \Psi^{p_x} + c_2 \Psi^{p_y} + d_2 \Psi^{p_z}$ $\Psi^{III} = a_3 \Psi^s + b_3 \Psi^{p_x} + c_3 \Psi^{p_y} + d_3 \Psi^{p_z}$ $\Psi^{IV} = a_4 \Psi^s + b_4 \Psi^{p_x} + c_4 \Psi^{p_y} + d_4 \Psi^{p_z}$		2-3 2-3' 2-3'' 2-3'''
Condiția de normare a funcțiilor 2-3, 3', 3'', 3''' respectiv.	$a_1^2 + b_1^2 + c_1^2 + d_1^2 = 1$ $a_2^2 + b_2^2 + c_2^2 + d_2^2 = 1$ $a_3^2 + b_3^2 + c_3^2 + d_3^2 = 1$ $a_4^2 + b_4^2 + c_4^2 + d_4^2 = 1$		2-4 2-4' 2-4'' 2-0'''
Condiția de normare aplicată O.H. sp^3	$a_1^2 + 3b_1^2 = 1$		2-5
Funcțiile de undă ale O.H. sp^3 , echivalenți avînd valoarea tăriei legăturii egală cu doi	$\Psi^I = 1/2 (\Psi^s + \Psi^{p_x} + \Psi^{p_y} + \Psi^{p_z})$ $\Psi^{II} = 1/2 (\Psi^s + \Psi^{p_x} - \Psi^{p_y} - \Psi^{p_z})$ $\Psi^{III} = 1/2 (\Psi^s + \Psi^{p_x} + \Psi^{p_y} - \Psi^{p_z})$ $\Psi^{IV} = 1/2 (\Psi^s + \Psi^{p_x} - \Psi^{p_y} + \Psi^{p_z})$		2-5' 2-5'' 2-5'''
Ordinul de legătură (O.L.) sau multiplicitatea legăturii	$O.L. = (n - n')/2$ n - numărul electronilor de pe O.M.L. n' - numărul electronilor de pe O.M.A.		2-6
Momentul electric al unei legături simple, după Pauling	$\mu = \delta e \times \bar{r}$ e - sarcina electronului		2-7

1	2	3	4
Lungimea covalenței din valoarea razelor atomice și electronegativității elementelor. Relația Schomaker-Stevenson	$\bar{r} = r_A + r_B - 0,09 (\bar{X}_A - \bar{X}_B)$		2-7'
Momentul electric al moleculei unghiulare din momentul legăturilor	$\mu^2 = \mu_1^2 + \mu_2^2 + \mu_1 \mu_2 \cos \alpha$, unde $\alpha = \text{U.V.}$ Cind $\mu_1 = \mu_2$: $\mu^2 = 2\mu_1^2 (1 + \cos \alpha)$		2-7'' 2-7'''

IX. Proprietățile moleculelor și substanțelor moleculare

Energia interacțiunii van der Waals	$U = -A/r^6$ A - coeficient		2-8
Energia potențială a interacțiunilor repulsive	$U_R = A/r'^2$		2-8'
Expresia forțelor de atracție intermoleculare	$F = -A'/r^7$		2-8''
Energia interacțiunii London între moleculele identice sau diferite	$U_L = -3 \hbar \nu \alpha^2 / 4r^6$ $U_L = -3 \hbar \nu \alpha_1 \alpha_2 / 4r^6$		2-9 2-9'
Forțele de interacțiune London (de dispersie)	$F_L = 9 \hbar \nu \alpha^2 / 2r^7$		2-9''
Refracția moleculară din ecuația Lorentz-Lorentz	$R_M = (4/3)\pi N \alpha = [(n^2 - 1)/(n^2 + 2)] (M/d) = \sum_i R_{Ai}$ $M/d = V$; n - indice de refracție și R_{Ai} - refracție atomică		2-10
Polarizabilitatea din ecuația Lorentz-Lorentz	$\alpha = (3/4\pi N) [(n^2 - 1)/(n^2 + 2)] (M/d)$ $M/d = V$; d - densitate; M - masa moleculară; V - volumul	m ³	2-10'

1	2	3	4
Energia interacțiunii Keesom (forțe de orientare)	$U_K = -\mu_1^2 \mu_2^2 N / 24 \pi \epsilon_0 k T r^6$ μ_1 și μ_2 - momentul electric permanent al moleculelor		2-11
Energia interacțiunii Debye (forțe de inducție)	$U_D = -\alpha \mu^2 N / 2 \pi \epsilon_0 r^6$		2-12
Relația lui London 2-9 transcrisă	$\hbar \nu = c E_i = X$, unde $c = 2,25$ $U_L = -3 \alpha^2 X / 4r^6$ $U_L = -3 \alpha_1 \alpha_2 X_1 X_2 / 2(X_1 + X_2) r^6$		2-13 2-13' 2-13''
Relația lui Trouton	$\Delta H_{vap} / T \approx 90,2$, unde ΔH_{vap} în J · mol ⁻¹ și T în K		2-14
Sarcina parțială a atomilor legați printr-o covalență deformată (M.L.V.)	$\pm \delta = \pm i/100$		2-15
Energia potențială a atracției coulombiene între doi ioni de semn contrar	$E_p = U = -e^2 / 4 \pi \epsilon_0 r$		2-16
Energia de rețea calculată cu ciclul Haber-Born, pentru rețelele ionice	$U = \Delta H_{form}^\circ - 1/2 D - \Delta H_{sublim}^\circ - (E_i - A)$, unde D - energia de disociere a moleculei; ΔH_{form}° - entalpia de formare a substanței solide din elementele aflate în stare standard (25°C și 1 at) ΔH_{sublim}° - entalpia standard de sublimare		2-17
Ecuația pentru calcularea energiei de rețea (relația lui Madelung)	$U = -N A e^2 z^- z^+ / 4 \pi \epsilon_0 r (1 + 1/n)$, unde A - constanta lui Madelung; n - coeficient care ține seama de interacțiunile repulsive		2-18

1

2

3

4

Entalpia standard de dizolvare a substanțelor cristaline

$$\Delta H_{dizolv}^{\circ} = -U + \Delta H_{solv}^{\circ}, \text{ unde}$$

 U - energia de rețea ΔH_{solv}° - entalpia standard de solvatare (hidratare)

2-19

Energia de legătură calculată cu metoda din M.L.V. (relația lui Pauling)

$$E(AB) = \Delta H_{form}(AB) = -[100\sum(X_A - X_B)^2 - 6,5\sum(X_A - X_B)^4 + (E_{AA} + E_{BB})/2] \text{ (pentru moleculele conținând numai legături } \sigma) \quad 2-20$$

$$E(AB) = \Delta H_{form}(AB) = -[100\sum(X_A - X_B)^2 = 6,5\sum(X_A - X_B)^4 - 106n_O - 235n_N + (E_{AA} + E_{BB})/2], \text{ unde} \quad 2-20'$$

 n_O și n_N - numărul atomilor de O respectiv de N

Entalpia de formare a substanțelor din elementele aflate în stare standard (entalpiile de formare standard)

$$\Delta H_{form}^{\circ} = \Delta H_{form} - \sum E_{elem}, \text{ unde} \quad 2-21$$

 E_{elem} - entalpiile de formare standard ale elementelor în stare de gaze monoatomice.

Pentru substanțele solide reprezintă entalpiile standard de sublimare

Cantitatea de căldură absorbită

$$Q = cs\Delta t = cs(t_2 - t_1) \quad 2-22$$

 cs - căldura specifică sau capacitatea calorică ($J/kg \cdot \text{grad}^{-1}$)

Efectul termic al unei reacții chimice (entalpie sau căldură de reacție) în condiții standard.

$$\Delta H_{reacție}^{\circ} = \sum \Delta H_{form}^{\circ} (\text{produși de reacție}) - \sum \Delta H_{form}^{\circ} (\text{reactanți}) \quad 2-23$$

SISTEMUL PERIODIC AL ELEMENTELOR

Anexa 1

SISTEMUL PERIODIC AL ELEMENTELOR

Anexa 1

Perioada	Numărul atomic (Z)	Simbol	Raza covalentă (m × 10 ³)	Raza ionică (m × 10 ³)	Temperatura de fierbere (°C)	Temperatura de topire (°C)
I	1	H	100,797	—	—	—
II	2	He	0,37	—	—	—
III	3	Li	203,1	—	—	—
IV	4	Be	202,7	—	—	—
V	5	B	202,2	—	—	—
VI	6	C	60,99	—	—	—
VII	7	N	134	—	—	—
VIII	8	O	0,60(1)	—	—	—
IX	9	F	130	—	—	—
X	10	Ne	130,5	—	—	—
II	11	Na	207,7	—	—	—
III	12	Mg	154	—	—	—
IV	13	Al	125	—	—	—
V	14	Si	111	—	—	—
VI	15	P	110	—	—	—
VII	16	S	107	—	—	—
VIII	17	Cl	99	—	—	—
IX	18	Ar	97,8	—	—	—
III	19	K	227,9	—	—	—
IV	20	Ca	197,2	—	—	—
V	21	Sc	186	—	—	—
VI	22	Ti	147,5	—	—	—
VII	23	V	134	—	—	—
VIII	24	Cr	125	—	—	—
IX	25	Mn	127	—	—	—
X	26	Fe	125	—	—	—
XI	27	Co	125	—	—	—
XII	28	Ni	124	—	—	—
XIII	29	Cu	128	—	—	—
XIV	30	Zn	125	—	—	—
XV	31	Ga	126	—	—	—
XVI	32	Ge	122	—	—	—
XVII	33	As	121	—	—	—
XVIII	34	Se	116	—	—	—
XIX	35	Br	114	—	—	—
XX	36	Kr	110	—	—	—
IV	37	Rb	248	—	—	—
V	38	Sr	205	—	—	—
VI	39	Y	180	—	—	—
VII	40	Zr	145	—	—	—
VIII	41	Nb	146	—	—	—
IX	42	Mo	139	—	—	—
X	43	Tc	137	—	—	—
XI	44	Ru	134	—	—	—
XII	45	Rh	134	—	—	—
XIII	46	Pd	131	—	—	—
XIV	47	Ag	144	—	—	—
XV	48	Cd	141	—	—	—
XVI	49	In	142	—	—	—
XVII	50	Sn	141	—	—	—
XVIII	51	Sb	140	—	—	—
XIX	52	Te	138	—	—	—
XX	53	I	133	—	—	—
XXI	54	Xe	130	—	—	—
V	55	Cs	265	—	—	—
VI	56	Ba	215	—	—	—
VII	57	La	187	—	—	—
VIII	58	Ce	182	—	—	—
IX	59	Pr	180	—	—	—
X	60	Nd	179	—	—	—
XI	61	Pm	177	—	—	—
XII	62	Sm	175	—	—	—
XIII	63	Eu	174	—	—	—
XIV	64	Gd	173	—	—	—
XV	65	Tb	172	—	—	—
XVI	66	Dy	171	—	—	—
XVII	67	Ho	170	—	—	—
XVIII	68	Er	169	—	—	—
XIX	69	Tm	168	—	—	—
XX	70	Yb	167	—	—	—
XXI	71	Lu	166	—	—	—
VI	72	Hf	158	—	—	—
VII	73	Ta	156	—	—	—
VIII	74	W	154	—	—	—
IX	75	Re	153	—	—	—
X	76	Os	152	—	—	—
XI	77	Ir	151	—	—	—
XII	78	Pt	150	—	—	—
XIII	79	Au	149	—	—	—
XIV	80	Hg	148	—	—	—
XV	81	Tl	146	—	—	—
XVI	82	Pb	145	—	—	—
XVII	83	Bi	144	—	—	—
XVIII	84	Po	143	—	—	—
XXI	85	At	142	—	—	—
XXII	86	Rn	141	—	—	—
VI	87	Ra	140	—	—	—
VII	88	Ac	139	—	—	—
VIII	89	Th	138	—	—	—
IX	90	Pa	137	—	—	—
X	91	U	136	—	—	—
XI	92	Np	135	—	—	—
XII	93	Pu	134	—	—	—
XIII	94	Am	133	—	—	—
XIV	95	Cm	132	—	—	—
XV	96	Bk	131	—	—	—
XVI	97	Cf	130	—	—	—
XVII	98	Es	129	—	—	—
XVIII	99	Fm	128	—	—	—
XIX	100	Mn	127	—	—	—
XX	101	La	126	—	—	—
XXI	102	Ce	125	—	—	—
XXII	103	Pr	124	—	—	—
XXIII	104	Nd	123	—	—	—
XXIV	105	Pm	122	—	—	—
XXV	106	Sm	121	—	—	—
XXVI	107	Eu	120	—	—	—
XXVII	108	Gd	119	—	—	—
XXVIII	109	Tb	118	—	—	—
XXIX	110	Dy	117	—	—	—
XXX	111	Ho	116	—	—	—
XXXI	112	Er	115	—	—	—
XXXII	113	Tm	114	—	—	—
XXXIII	114	Yb	113	—	—	—
XXXIV	115	Lu	112	—	—	—
XXXV	116	Hf	111	—	—	—
XXXVI	117	Ta	110	—	—	—
XXXVII	118	W	109	—	—	—
XXXVIII	119	Re	108	—	—	—
XXXIX	120	Os	107	—	—	—
XL	121	Ir	106	—	—	—
XLI	122	Pt	105	—	—	—
XLII	123	Au	104	—	—	—
XLIII	124	Hg	103	—	—	—
XLIV	125	Tl	102	—	—	—
XLV	126	Pb	101	—	—	—
XLVI	127	Bi	100	—	—	—
XLVII	128	Po	99	—	—	—
XLVIII	129	At	98	—	—	—
XLIX	130	Rn	97	—	—	—
LI	131	Fr	96	—	—	—
LII	132	Ac	95	—	—	—
LIII	133	Th	94	—	—	—
LIV	134	Pa	93	—	—	—
LIV	135	U	92	—	—	—
LVI	136	Np	91	—	—	—
LVI	137	Pu	90	—	—	—
LVI	138	Am	89	—	—	—
LVI	139	Cm	88	—	—	—
LVI	140	Bk	87	—	—	—
LVI	141	Cf	86	—	—	—
LVI	142	Es	85	—	—	—
LVI	143	Fm	84	—	—	—
LVI	144	Mn	83	—	—	—
LVI	145	La	82	—	—	—
LVI	146	Ce	81	—	—	—
LVI	147	Pr	80	—	—	—
LVI	148	Nd	79	—	—	—
LVI	149	Pm	78	—	—	—
LVI	150	Sm	77	—	—	—
LVI	151	Eu	76	—	—	—
LVI	152	Gd	75	—	—	—
LVI	153	Tb	74	—	—	—
LVI	154	Dy	73	—	—	—
LVI	155	Ho	72	—	—	—
LVI	156	Er	71	—	—	—
LVI	157	Tm	70	—	—	—
LVI	158	Yb	69	—	—	—
LVI	159	Lu	68	—	—	—
LVI	160	Hf	67	—	—	—
LVI	161	Ta	66	—	—	—
LVI	162	W	65	—	—	—
LVI	163	Re	64	—	—	—
LVI	164	Os	63	—	—	—
LVI	165	Ir	62	—	—	—
LVI	166	Pt	61	—	—	—
LVI	167	Au	60	—	—	—
LVI	168	Hg	59	—	—	—
LVI	169	Tl	58	—	—	—
LVI	170	Pb	57	—	—	—
LVI	171	Bi	56	—	—	—
LVI	172	Po	55	—	—	—
LVI	173	At	54	—	—	—
LVI	174	Rn	53	—	—	—
LVI	175	Fr	52	—	—	—
LVI	176	Ac	51	—	—	—
LVI	177	Th	50	—	—	—
LVI	178	Pa	49	—	—	—
LVI	179	U	48	—	—	—
LVI	180	Np	47	—	—	—
LVI	181	Pu	46	—	—	—
LVI	182	Am	45	—	—	—
LVI	183	Cm	44	—	—	—
LVI	184	Bk	43	—	—	—
LVI	185	Cf	42	—	—	—
LVI	186	Es	41	—	—	—
LVI	187	Fm	40	—	—	—
LVI	188	Mn	39	—	—	—
LVI	189	La	38	—	—	—
LVI	190	Ce	37	—	—	—
LVI	191	Pr	36	—	—	—
LVI	192	Nd	35	—	—	—
LVI	193	Pm	34	—	—	—
LVI	194	Sm	33	—	—	—
LVI	195	Eu	32	—	—	—
LVI	196	Gd	31	—	—	—
LVI	197	Tb	30	—	—	—
LVI	198	Dy	29	—	—	—
LVI	199	Ho	28	—	—	—
LVI	200	Er	27	—	—	—
LVI	201	Tm	26	—	—	—
LVI	202	Yb	25	—	—	—
LVI	203	Lu	24	—	—	—
LVI	204	Hf	23	—	—	—
LVI	205	Ta	22	—	—	—
LVI	206	W	21	—	—	—
LVI	207	Re	20	—	—	—
LVI	208	Os	19	—	—	—
LVI	209	Ir	18	—	—	—
LVI	210	Pt	17	—	—	—
LVI	211	Au	16	—	—	—
LVI	212	Hg	15	—	—	—

$Z = 26$ Ca Simbol
 $40,08$ Alu
 $1,724$
 $1,93(1-2)$ Raza covalentă (m × 10³)
 $1,150$ Raza ionică (m × 10³)
 850 Temperatura de fierbere (°C)
 1450 Temperatura de topire (°C)

* In paranteză s-au trecut razele atomice

VI	158	Ce	157	Pr	156	Nd	155	Pm	154	Sm	153	Eu	152	Gd	151	Tb	150	Dy	149	Ho	148	Er	147	Tm	146	Yb	145	Lu
	140,92	140,907	140,907	140,907	140,907	140,907	140,907	140,907	140,907	140,907	140,907	140,907	140,907	140,907	140,907	140,907	140,907	140,907	140,907	140,907	140,907	140,907	140,907	140,907	140,907	140,907	140,907	
	153	155	156	156	156	156	156	156	156	156	156	156	156	156	156	156	156	156	156	156	156	156	156	156	156	156	156	
	131(1-2)	136(1-3)	136(1-3)	136(1-3)	136(1-3)	136(1-3)	136(1-3)	136(1-3)	136(1-3)	136(1-3)	136(1-3)	136(1-3)	136(1-3)	136(1-3)	136(1-3)	136(1-3)	136(1-3)	136(1-3)	136(1-3)	136(1-3)	136(1-3)	136(1-						

Configurația electronică și simbolul stării fundamentale al elementelor

Număr atomic, Z	Simbol	Denumirea elementului	Configurația electronică	Simbolul stării fundamentale*
1	2	3	4	5
1	H	Hidrogen	$1s^1$	$^2S_{1/2}$
2	He	Helium	$1s^2 = \text{He}$	1S_0
3	Li	Litiu	[He] $2s^1$	$^2S_{1/2}$
4	Be	Beriliu	" $2s^2$	1S_0
5	B	Bor	" $2s^2p^1$	$^2P_{1/2}$
6	C	Carbon	" $2s^2p^2$	3P_0
7	N	Nitrogen, Azot	" $2s^2p^3$	$^4S_{3/2}$
8	O	Oxigen	" $2s^2p^4$	3P_2
9	F	Fluor	" $2s^2p^5$	$^2P_{3/2}$
10	Ne	Neon	" $2s^2p^6 = \text{Ne}$	1S_0
11	Na	Natriu, Sodiu	[Ne] $3s^1$	$^2S_{1/2}$
12	Mg	Magneziu	" $3s^2$	1S_0
13	Al	Aluminiu	" $3s^2p^1$	$^2P_{1/2}$
14	Si	Siliciu	" $3s^2p^2$	3P_0
15	P	Fosfor	" $3s^2p^3$	$^4S_{3/2}$
16	S	Sulf	" $3s^2p^4$	3P_2
17	Cl	Clor	" $3s^2p^5$	$^2P_{3/2}$
18	Ar	Argon	" $3s^2p^6 = \text{Ar}$	1S_0
19	K	Kaliu, Potasiu	[Ar] $4s^1$	$^2S_{1/2}$
20	Ca	Calciu	" $4s^2$	1S_0
21	Sc	Scandiu	" $3d^14s^2$	$^2D_{3/2}$
22	Ti	Titan	" $3d^24s^2$	3F_2
23	V	Vanadiu	" $3d^34s^2$	$^4F_{3/2}$
24	Cr	Crom	" $3d^54s^1$	7S_3
25	Mn	Mangan	" $3d^54s^2$	$^6S_{5/2}$
26	Fe	Fer	" $3d^64s^2$	5D_4
27	Co	Cobalt	" $3d^74s^2$	$^4F_{9/2}$
28	Ni	Nichel	" $3d^84s^2$	3F_4

* Termenul spectral fundamental. Se notează în funcție de valorile lui $L = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8$ simbolul corespunzător: S, P, D, F, G, H, I, K și L.

1	2	3	4	5
29	Cu	Cupru	[Ar] $3d^{10}4s^1$	$^2S_{1/2}$
30	Zn	Zinc	" $3d^{10}4s^2$	1S_0
31	Ga	Galiu	" $3d^{10}4s^2p^1$	$^2P_{1/2}$
32	Ge	Germaniu	" $3d^{10}4s^2p^2$	3P_0
33	As	Arsen	" $3d^{10}4s^2p^3$	$^4S_{3/2}$
34	Se	Seleniu	" $3d^{10}4s^2p^4$	3P_2
35	Br	Brom	" $3d^{10}4s^2p^5$	$^2P_{3/2}$
36	Kr	Kripton	" $3d^{10}4s^2p^6 = \text{Kr}$	1S_0
37	Rb	Rubidiu	[Kr] $5s^1$	$^2S_{1/2}$
38	Sr	Stronțiu	" $5s^2$	1S_0
39	Y	Ytriu	" $4d^15s^2$	$^2D_{3/2}$
40	Zr	Zirconiu	" $4d^25s^2$	3F_2
41	Nb	Niobiu	" $4d^45s^1$	$^6D_{1/2}$
42	Mo	Molibden	" $4d^55s^1$	7S_3
43	Tc	Tehnețiu	" $4d^55s^2$	$^6S_{5/2}$
44	Ru	Ruteniu	" $4d^75s^1$	5F_5
45	Rh	Rodiu	" $4d^84s^1$	$^4F_{9/2}$
46	Pd	Paladiu	" $4d^{10}5s^0$	1S_0
47	Ag	Argint	" $4d^{10}5s^1$	$^2S_{1/2}$
48	Cd	Cadmium	" $4d^{10}5s^2$	1S_0
49	In	Indiu	" $4d^{10}5s^2p^1$	$^2P_{1/2}$
50	Sn	Staniu	" $4d^{10}5s^2p^2$	3P_0
51	Sb	Stibiu, Antimoniu	" $4d^{10}5s^2p^3$	$^4S_{3/2}$
52	Te	Telur	" $4d^{10}5s^2p^4$	3P_2
53	I	Iod	" $4d^{10}5s^2p^5$	$^2P_{3/2}$
54	Xe	Xenon	" $4d^{10}5s^2p^6 = \text{Xe}$	1S_0
55	Cs	Cesiu	[Xe] $6s^1$	$^2S_{1/2}$
56	Ba	Bariu	" $6s^2$	1S_0
57	La	Lantan	" $5d^16s^2$	$^2D_{3/2}$
58	Ce	Ceriu	" $4f^26s^2$	3H_4
59	Pr	Praseodim	" $4f^36s^2$	$^4I_{9/2}$
60	Nd	Neodim	" $4f^46s^2$	3I_4
61	Pm	Prometiu	" $4f^56s^2$	$^6H_{5/2}$
62	Sm	Samariu	" $4f^66s^2$	7F_0
63	Eu	Europiu	" $4f^76s^2$	$^8S_{7/2}$

1	2	3	4	5
64	Gd	Gadolinu	[Xe] $4f^7 5d^1 6s^2$	9D_2
65	Tb	Terbiu	" $4f^9 6s^2$	$^6H_{15/2}$
66	Dy	Disprosiu	" $4f^{10} 6s^2$	5I_8
67	Ho	Holmiu	" $4f^{11} 6s^2$	$^4I_{15/2}$
68	Er	Erbiu	" $4f^{12} 6s^2$	3H_6
69	Tm	Tuliu	" $4f^{13} 6s^2$	$^2F_{7/2}$
70	Yb	Yterbiu	" $4f^{14} 6s^2$	1S_0
71	Lu	Lutețiu	" $4f^{14} 5d^1 6s^2$	$^2D_{3/2}$
72	Hf	Hafniu	" $4f^{14} 5d^2 6s^2$	3F_2
73	Ta	Tantal	" $4f^{14} 5d^3 6s^2$	$^4F_{3/2}$
74	W	Wolfram, Tungsten	" $4f^{14} 5d^4 6s^2$	5D_0
75	Re	Reniu	" $4f^{14} 5d^5 6s^2$	$^6S_{5/2}$
76	Os	Osmiu	" $4f^{14} 5d^6 6s^2$	5D_1
77	Ir	Iridiu	" $4f^{14} 5d^7 6s^2$	$^4F_{9/2}$
78	Pt	Platin	" $4f^{14} 5d^9 6s^1$	3D_3
79	Au	Aur	" $4f^{14} 5d^{10} 6s^1$	$^2S_{1/2}$
80	Hg	Hidragir, Mercur	" $4f^{14} 5d^{10} 6s^2$	1S_0
81	Tl	Taliu	" $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 p^1$	$^2P_{1/2}$
82	Pb	Plumb	" $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 p^2$	3P_0
83	Bi	Bismut	" $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 p^3$	$^4S_{3/2}$
84	Po	Poloniu	" $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 p^4$	3P_2
85	At	Astatiniu	" $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 p^5$	$^2P_{3/2}$
86	Rn	Radon	" $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 p^6 = Rn$	1S_0
87	Fr	Franciu	[Rn] $7s^1$	$^2S_{1/2}$
88	Ra	Radiu	" $7s^2$	1S_0
89	Ac	Actiniu	" $6d^1 7s^2$	$^2D_{3/2}$
90	Th	Toriu	" $6d^2 7s^2$	3F_2
91	Pa	Protactiniu	" $6d^3 7s^2$ sau $5f^2 6d^1 7s^2$	$^4F_{3/2}$
92	U	Uranu	" $5f^3 6d^1 7s^2$	5L_6
93	Np	Neptuniu	" $5f^4 6d^1 7s^2$	$^6L_{11/2}$
94	Pu	Plutoniu	" $5f^6 7s^2$	7F_0
95	Am	Americiu	" $5f^7 7s^2$	$^8S_{7/2}$
96	Cm	Curiu	" $5f^7 6d^1 7s^2$	9D_2
97	Bk	Berkeliu	" $5f^7 6d^1 7s^2$ sau $5f^9 7s^2$	$^8H_{17/2}$
98	Cf	Californiu	" $5f^{10} 7s^2$	$^6H_{15/2}$

1	2	3	4	5
99	Es	Einsteiniu	[Rn] $5f^{11} 7s^2$	$^4I_{15/2}$
100	Fm	Fermiu	" $5f^{12} 7s^2$	3H_6
101	Md	Mendeleviu	" $5f^{13} 7s^2$	$^2F_{7/2}$
102	No	Nobeliu	" $5f^{14} 7s^2$	1S_0
103	Lr	Lawrenciu	" $5f^{14} 6d^1 7s^2$	$^2D_{3/2}$
104	Ku, Rf	Kurceatoviu, Rutherfordiu	" $5f^{14} 6d^2 7s^2$	3F_2
105	Hn	Hahniu, Bohriu	" $5f^{14} 6d^3 7s^2$	$^4F_{3/2}$

Potențialele de ionizare ale elementelor, E_i (eV)

Anexa 3

Număr atomic Z	Simbol	I	II	Număr atomic Z	Simbol	I	II
1	H	13,595	—	47	Ag	7,574	21,48
2	He	24,580	54,40	48	Cd	8,991	16,904
3	Li	5,390	75,619	49	In	5,785	18,828
4	Be	9,320	18,206	50	Sn	7,332	14,63
5	B	8,296	25,149	51	Sb	8,639	19
6	C	11,284	24,376	52	Te	9,01	21,5
7	N	14,54	29,605	53	I	10,44	19,0
8	O	13,614	35,146	54	Xe	12,127	21,21
9	F	17,418	34,08	55	Cs	3,893	25,1
10	Ne	21,559	41,07	56	Ba	5,210	10,001
11	Na	5,138	47,29	57	La	5,61	11,43
12	Mg	7,644	15,03	58	Ce	(6,91)	14,8
13	Al	5,984	18,82	59	Pr	(5,76)	—
14	Si	8,149	16,34	60	Nd	6,3	—
15	P	10,55	19,65	61	(Pm)	—	—
16	S	10,357	23,4	62	Sm	5,6	11,2
17	Cl	13,01	23,80	63	Eu	5,67	11,24
18	Ar	15,755	27,62	64	Gd	6,16	12
19	K	4,339	31,81	65	Tb	(6,74)	—
20	Ca	6,111	11,87	66	Dy	(6,82)	—
21	Sc	6,56	12,80	67	Ho	—	—
22	Ti	6,83	13,57	68	Er	—	—
23	V	6,74	14,65	69	Tm	—	—
24	Cr	6,764	16,49	70	Yb	6,22	12,10
25	Mn	7,432	15,64	71	Lu	6,15	14,7
26	Fe	7,90	16,81	72	Hf	5,5	14,9
27	Co	7,86	17,05	73	Ta	7,7	—
28	Ni	7,633	18,15	74	W	7,98	—
29	Cu	7,724	20,29	75	Re	7,87	13,17
30	Zn	9,391	17,96	76	Os	8,7	—
31	Ga	6,00	20,51	77	Ir	9,2	—
32	Ge	7,88	15,93	78	Pt	9,0	18,56
33	As	9,81	20,2	79	Au	9,22	20,5
34	Se	9,75	21,5	80	Hg	10,434	18,751
35	Br	11,84	21,6	81	Tl	6,106	20,42
36	Kr	13,996	24,56	82	Pb	7,415	15,028
37	Rb	4,176	27,5	83	Bi	7,287	19,3
38	Sr	5,692	11,027	84	Po	8,43	—
39	Y	6,377	12,233	85	At	—	—
40	Zr	6,835	12,916	86	Rn	10,745	20,02
41	Nb	6,881	13,895	87	Fr	—	—
42	Mo	7,131	15,72	88	Ra	5,277	10,14
43	Tc	7,23	14,87	89	Ac	—	—
44	Ru	7,365	16,597	90	Th	—	—
45	Rh	7,461	15,92	91	Pa	—	—
46	Pd	8,33	19,42	92	U	4	—

Afinitățile pentru electron ale elementelor (A în eV)

Anexa 4

Simbolul	Z	Configurația electronică a atomului	A (eV)	Configurația electronică a ionului
H	1	1s	-0,747	[He]
F	9	[He] $2s^2 2p^5$	-3,45	[Ne]
Cl	17	[Ne] $3s^2 3p^5$	-3,61	[Ar]
Br	35	[Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^5$	-3,36	[Kr]
I	53	[Kr] $4d^{10} 5s^2 5p^5$	-3,06	[Xe]
O	8	[He] $2s^2 2p^4$	-1,47	[He] $2s^2 2p^5$ = (F)
S	16	[Ne] $3s^2 3p^4$	(+7,38)	[Ne]
Se	34	[Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^4$	-2,07	[Ne] $3s^2 3p^5$ = (Cl)
Te	52	[Kr] $4d^{10} 5s^2 5p^4$	(-1,7)	[Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^5$ = (Br)
N	7	[He] $2s^2 2p^3$	(-2,2)	[Kr] $4d^{10} 5s^2 5p^5$ = (I)
P	15	[Ne] $3s^2 3p^3$	(+0,1)	[He] $2s^2 2p^4$ = (O)
As	33	[Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^3$	(-0,7)	[He] $2s^2 2p^4$ = (S)
C	6	[He] $2s^2 2p^2$	(-0,6)	[Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^4$ = (Br)
Si	14	[Ne] $3s^2 3p^2$	-1,25	[He] $2s^2 2p^3$ = (N)
Ge	32	[Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^2$	(-1,63)	[Ne] $3s^2 3p^3$ = (P)
B	5	[He] $2s^2 2p^1$	(-1,2)	[Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^3$ (As)
Al	13	[Ne] $3s^2 3p^1$	(-0,2)	[He] $2s^2 2p^2$ = (C)
Ga	31	[Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^1$	(-0,6)	[Ne] $3s^2 3p^2$ = (Si)
Be	4	[He] $2s^2$	(-0,18)	[Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^2$ (Ge)
Mg	12	[Ne] $3s^2$	+0,6	[He] $2s^2 2p^1$ = (B)
Li	3	[He] $2s^1$	+0,3	[Ne] $3s^2 3p^2$ = (Al)
Na	11	[Ne] $3s^1$	(-0,54)	[He] $2s^2$ = (Be)
K	19	[Ar] $4s^1$	(+1,21)	[Ne] $3s^2$ = (Mg)
			(+0,69)	[Ar] $4s^2$ = (Ca)

Coeficienții de electronegativitate ($\bar{X}_E$)
a elementelor, calculați de către
Pauling (rîndul întii), Mullikan (rîndul
al doilea) și Allred și
Rochow (rîndul al treilea)

Coeficienții de electronegativitate ($\bar{X}_E$) a elementelor, calculați de către Pauling (rîndul întîi), Mullikan (rîndul al doilea) și Allred și Rochow (rîndul al treilea)																	He				
H 2,1 — 2,20																	Ne				
Li 1,0 0,94 0,97	Be 1,50 1,46 1,47															B 2,0 2,01 2,01	C 2,50 2,63 2,50	N 3,0 2,33 3,07	O 3,50 3,17 3,50	F 4,0 3,91 4,10	Ne
Na 0,90 0,93 1,01	Mg 1,2 1,32 1,23															Al 1,5 1,81 1,47	Si 1,8 2,44 1,74	P 2,1 1,81 2,06	S 2,5 2,41 2,44	Cl 3,00 3,00 2,83	Ar
K 0,80 0,80 0,91	Ca 1,0 — 1,04	Sc 1,30 — 1,20	Ti 1,50 — 1,32	V 1,60 — 1,45	Cr 1,60 — 1,56	Mn 1,50 — 1,60	Fe 1,80 — 1,64	Co 1,80 — 1,70	Ni 1,80 — 1,75	Cu 1,90 — 1,36 1,75	Zn 1,60 — 1,49 1,66	Ga 1,60 — 1,95 1,82	Ge 1,80 — 1,90 2,02	As 2,00 — 1,75 2,20	Se 2,40 — 2,23 2,48	Br 2,8 — 2,76 2,74	Kr				
Rb 0,8 — 0,89	Sr 1,0 — 0,99	Y 1,30 — 1,11	Zr 1,4 — 1,22	Nb 1,60 — 1,23	Mo 1,80 — 1,30	[Tc] 1,90 — 1,36	Ru 2,20 — 1,42	Rh 2,20 — 1,45	Pd 2,20 — 1,35	Ag 1,90 — 1,36 1,42	Cd 1,70 — 1,40 1,46	In 1,70 — 1,80 1,49	Sn 1,80 — 1,90 1,72	Sb 1,90 — 1,65 1,82	Te 2,1 — 2,10 2,01	I 2,50 — 2,56 2,21	Xe				
Cs 0,7 — 0,86	Ba 0,90 — 0,97	La* 1,10 — 1,08	Hf 1,3 — 1,23	Ta 1,50 — 1,33	W 1,7 — 1,40	Re 1,90 — 1,46	Os 2,2 — 1,52	Ir 2,20 — 1,55	Pt 2,20 — 1,44	Au 2,40 — 1,89 1,42	Hg 1,89 — 1,44 1,44	Tl 1,80 — 1,55 1,44	Pb 1,80 — 1,67 1,55	Bi 1,90 — 1,76 1,67	Po 2,0 — 1,76 1,67	At 2,2 — 1,96 1,67	Rn				
Fr 0,70 — 0,86	Ra 0,90 — 0,97	Ac** 1,10 — 1,00	Ku(Rf) — — 1,22																		
				Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu				
				—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—				
				0	1,07	1,07	1,07	1,07	1,01	1,11	1,10	1,10	1,10	1,11	1,11	1,11	1,14				
				Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr				
				—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—				
				1,11	1,14	1,22	1,22	—	—	—	—	~1,22	—	—	—	—	—				
				(Allred și Rochow)																	

Procentul de caracter ionic al unei singure legături (σ)
din diferența de electronegativitate a elementelor

$\Delta\bar{X}$	%	$\Delta\bar{X}$	%	$\Delta\bar{X}$	%	$\Delta\bar{X}$	%
0,1	0,5	0,9	19	1,7	51	2,5	79
0,2	1	1,0	22	1,8	55	2,6	82
0,3	2	1,1	26	1,9	59	2,7	84
0,4	4	1,2	30	2,0	63	2,8	86
0,5	6	1,3	34	2,1	67	2,9	88
0,6	9	1,4	39	2,2	70	3,0	89
0,7	12	1,5	43	2,3	74	3,1	91
0,8	15	1,6	47	2,4	76	3,2	92

Anexa 8

Structura principalilor liganzi

Nr. crt.	Denumirea	Formula moleculară	Nomenclatura liganzilor	Atomii care se coordonează	Simbol
1	2	3	4	5	6
1	I. Liganzi unidentafi Halogenură	F ⁻ , Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻	fluoro, cloro, bromo, iodo		Hlg
2	Pseudohalogenură	CN ⁻ , OCN ⁻ , SCN ⁻	ciano, cianato, tiocianato, izociano, izocianato, izotiocianato	N, C O, S	-
3	Molecule neutre mici: — apă — amoniac — oxid de carbon	H ₂ O NH ₃ CO	aqua ammin carbonil	O N C	aq amm carbonyl
4	Anioni: — hidroxid — amide	HO ⁻ NH ₂ ⁻ , RNH ⁻ , R ₂ N ⁻	hidroxo amido	O N	hyd amd
5	Radicali: nitrozo nitro	— ONO — NO ₂	nitrito nitro	O N	
6	Piridina	C ₅ H ₅ N	piridin	N	py
7	Uree	(NH ₂) ₂ CO	uree	N, O	ur
8	Trifenilfosfor	P(C ₆ H ₅) ₃	trifenilfosfin	P	tfph
9	II. Liganzi bidentafi II. a. Liganzi generatori de cicluri triatomice: Peroxid II. b. Liganzi generatori de cicluri tetraatomice:	O ₂ ²⁻	peroxo	O	per

1	2	3	4	5	6
10	Oxoanioni (radicali acizi): — azotat (nitrat) NO_3^- — carbonat CO_3^{2-} — carboxilat R-CO_2^-		nitrat carbonat carboxilat (de exemplu, acetat)	N, O O O	L L L
11	Etanolamină $(\text{H}_2\text{C})_2(\text{OH})(\text{NH}_2)$		etanolamin	N, O	ea
12	Etilendiamină $(\text{H}_2\text{C})_2(\text{NH}_2)_2$		etilendiamin	N	en
13	Oxalat $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$		oxalat (2—)	O	ox
14	Dimetilglioximat $(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}_2(\text{NOH})(\text{NO})^-$		dimetilglioximat (1 —)	N	Hdmg
15	Hidroxichinolinat $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{NO}^-$		hidroxichinolinat (1 —)	N, O	oxinat
16	Bipiridil sau biperidină $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$		bipiridin	N	bpy
II. c. Liganzi generatori de cicluri hexaatomice					
17	Salicilat $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})(\text{CO}_2)^-$		salicilat (1 —)	O	sal
III. Liganzi tridentați					
18	Dietilentriamină $(\text{CH}_2)_4(\text{NH}_2)_2\text{NH}$		dietilentriamin	N	dien
IV. Liganzi tetradentați					
19	Trietilentetraamină $(\text{H}_2\text{C})_6(\text{NH}_2)_2(\text{NH})_2$		trietilentetraamin	N	trien
20	Triaminotrietilamină $(\text{H}_2\text{C})_6(\text{NH}_2)_3\text{N}$		triaminotrietilamin	N	tren
V. Liganzi hexadentați					
21	Etilendiamintetraacetat $(\text{CH}_2)_2\text{N}_2(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ $(\text{CH}_2\text{COO})_2^{2-}$		etilendiamintetraacetat (2 —)	N, O	$\text{H}_2\text{edta}^{2-}$

Spectrul radiațiilor electromagnetice

Anexa 9

Longimea de undă, λ	Domeniul spectral	Sursa de emisie
10^{-5} nm — 10^{-4} nm — 10^{-3} nm 10^{-3} nm — 10^{-2} nm — 0,1 nm 0,1 nm — 1 nm — 10 nm	Raze cosmice Raze γ Raze X	Fuziune nucleară în aștri Nuclei atomice Păturile electronice interioare ale atomilor Păturile electronice exterioare ale atomilor și moleculelor
10 nm — 100 nm — 0,4 μm	Ultraviolet (uv)	
400 — 180 nm 180 — 100 nm	uv apropiat uv depărtat	
0,4 μm — 0,8 μm (400 nm — 800 nm)	uv de vid Lumină vizibilă	
1 μm — 10 μm — 100 μm	Infraroșu (IR)	
1 mm — 1 cm — 1 m — 10 m — 100 m — 1 km — 10 km	Unde herziene (microunde, radar, radio)	
		Electronii de valență ai atomilor Electronii legăturilor chimice în molecule și în ioni complecși Electronii legăturilor chimice din molecule Vibrația atomilor în molecule Mișcarea de rotație și translație a moleculelor mono și poliatomice

Culori absorbite și culori complementare transmise

Radiația absorbită		Culoarea complementară transmisă
λ , nm	culoarea	
400–440	violet	galben-verzui
440–480	albastru	galben
480–490	albastru-verzui	portocaliu
490–500	verde-albăstrui	roșu
500–560	verde	purpuriu
560–580	galben-verzui	violet
580–595	portocaliu	verde-albăstrui
595–760	roșu	albastru-verzui

Energii de legătură (E în $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)

Legătura	E	Legătura	E	Legătura	E
a) Legături simple (σ)					
H–H	430	O–H	463	Cl–F	251
Li–Li	111	S–H	368	Cl–Br	218
Na–Na	75	Se–H	277	Cl–I	210
K–K	55	Te–H	241	Br–F	249
Rb–Rb	52	H–F	563	I–F	281
Cs–Cs	45	H–Cl	432	B–S	276
B–B	225	H–Br	366	C–S	259
C–C	344	H–I	291	Si–S	227
Si–Si	187	B–O	460	B–C	312
Ge–Ge	157	C–O	350	Si–C	290
Sn–Sn	143	Si–O	432	N–C	292
N–N	159	N–O	175	S–C	259
P–P	217	P–O	360		
As–As	134	As–O	311	b) Legături multiple	
Sb–Sb	126	S–O		C=C	615
Bi–Bi	105	O–F	212	N=N	418
O–O	143	O–Cl	210	O=O	408
S–S	266	O–Br	217	C=N	615
Se–Se	184	O–I	241	C=O	725
Te–Te	168	B–F	582	C=S	477
F–F	158	B–Cl	388	N=O	607
Cl–Cl	243	C–F	441	S=O	498
Br–Br	193	C–Cl	328	C $\equiv$ C	812
I–I	151	Si–F	590	N $\equiv$ N	946
Li–H	245	Si–Cl	396	C $\equiv$ N	890
Na–H	202	N–F	270	P $\equiv$ P	490
K–H	182	N–Cl	200		
Rb–H	167	P–F	486		
Cs–H	175	P–Cl	317		
B–H	331	P–Br	266		
C–H	415	P–I	218		
Si–H	295	As–F	466		
N–H	391	As–Cl	288		
P–H	322	S–Cl	277		
As–H	245	Se–Cl	243		

Entalpiile (E) gazelor monoatomice ale elementelor
în raport cu elementele în stare standard ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)

Ele- mentul	E	Ele- mentul	E	Ele- mentul	E	Ele- mentul	E	Ele- mentul	E
H	218	—	—	—	—	—	—	—	—
Li	160,7	C	715,0	N	472,7	O	249,2	F	78,9
Na	107,8	Si	443,5	P	339,7	S	279	Cl	121,0
K	80,2	Ge	328	As	254	Se	202	Br	111,9
Rb	86	Sn	301	Sb	254	Te	199	I	106,9
Cs	79	Pb	194	Br	208	—	—	—	—

I) Polarizabilitățile unor atomi, ioni și molecule ($\bar{\alpha}$ în $\text{m}^3 \times 10^{-30}$)

Formula	$\bar{\alpha}$	Formula	$\bar{\alpha}$	Formula	$\bar{\alpha}$
F ⁻	1,05	H ₂	0,80	H ₂ O	1,49
Cl ⁻	3,69	F ₂	1,16	H ₂ S	3,80
Br ⁻	4,81	Cl ₂	4,60	NH ₃	2,23
I ⁻	7,16	Br ₂	6,90	HCN	2,58
Li ⁺	0,03	I ₂	11,0	CCl ₄	10,53
Na ⁺	0,18	N ₂	1,76	H	0,67
K ⁺	0,84	P ₄	14,71	He	0,20
Rb ⁺	1,42	HCl	2,64	Ne	0,40
Cs ⁺	2,44	HBr	3,62	Ar	1,64
Be ²⁺	0,008	HI	5,45	Kr	2,48
				Xe	4,16

II) Polarizabilitățile unor atomi legați covalent (α în $\text{m}^3 \times 10^{-30}$)

Formula	α	Formula	α
H—	0,40	F—	0,58
C (în CH ₄)	1,03	Cl—	2,30
C (în diamant)	0,83	Br—	3,45
>C=	1,34	I—	5,50
—C≡	1,42	O<	0,69
:N<	0,97	O=	0,85
\N=	0,90	S<	3,00
:N≡	0,83	S=	3,14

Valorile constantei lui Madelung

Tipul de structură	Formula	Constanta lui Madelung (<i>A</i>)
NaCl	M^+X^-	1,74756
CsCl	M^+X^-	1,76267
ZnS (sfalerit)	M^+X^-	1,63806
ZnS (wurtzit)	M^+X^-	1,64132
CaF ₂	$M^{2+}X_2^-$	5,03878
Cu ₂ O (cuprit)	$M^{2+}X_2^{2-}$	4,11552
TiO ₂ (rutil)	$M^{2+}X_2^-$	4,816
Al ₂ O ₃ (corindon)	$M_2^{3+}X_3^{2-}$	25,0312

Valorile coeficientului forțelor repulsive din rețelele ionice, *n*

Tipul de ion	Exemple	<i>n</i>
He	Li ⁺	5
Ne	F ⁻ , Na ⁺	7
Ar	Cl ⁻ , K ⁺ , (Cu ⁺)	9
Kr	Br ⁻ , Rb ⁺ , (Ag ⁺)	10
Xe	I ⁻ , Cs ⁺ , (Au ⁺)	12

CUPRINSUL

	Pag.	Enunțuri Răsp.
PREFAȚĂ	5	
PARTEA ÎNTÂI. ENUNȚURI	7	
Simboluri, notații și prescurtări	9	
Constante fundamentale	12	
Unitățile de măsură în SI	13	
Multiplii și submultiplii unităților fundamentale	13	
Transformări de unități pentru mărimi uzuale	13	
PARTEA A DOUA. RĂSPUNSURI	167	
Capitolul I	15	169
ATOMUL	15	169
A. Introducere: modele atomice clasice, preondulatorii (Rutherford, Bohr, Sommerfeld, modelul vectorial)	15	169
B. Proprietățile ondulatorii ale particulelor elementare. Relația lui Louis de Broglie; Relația de incertitudine a lui Heisenberg	27	190
C. Ecuația lui Schrödinger și noțiunea de orbital atomic. Orbitali mono-electronici (hidrogenoizi)	29	193
D. Repartiția electronilor în învelișul atomilor plurielectronici și configurația electronică a atomilor	40	215
E. Clasificarea elementelor. Sisteme periodice. Variația proprietăților elementelor	52	236
E.1. Clasificarea elementelor după configurația lor electronică	52	
E.2. Proprietățile elementelor în stare atomică și variația lor în sistemul periodic	55	
E.2.a. Spectrul optic al hidrogenului, al ionilor hidrogenoizi și al atomilor cu mai mulți electroni	55	
E.2.b. Spectrele de raze X ale elementelor	59	
E.2.c. Energii de ionizare și afinități pentru electron	60	
E.2.d. Efect fotoelectric	62	
E.2.e. Electronegativitatea elementelor	63	
E.2.f. Proprietățile magnetice ale elementelor	65	
E.2.g. Exerciții recapitulative	68	

Capitolul II	70	258
LEGĂTURA CHIMICĂ ȘI PROPRIETĂȚILE SUBSTANȚELOR	70	258
F. Teorii ale legăturii chimice	70	258
F.1. Metoda legăturilor de valență (M.L.V.)	70	
F.2. Metoda orbitalilor moleculari (M.O.M.)	81	
F.3. Legătura metalică	91	
F.4. Legătura de hidrogen interpretată prin M.L.V. și M.O.M.	93	
F.5. Interpretarea legăturilor prin O.H.	94	
G. Stereochimia moleculelor simple	95	293
H. Covalența deformată—polaritatea legăturilor. Momentele electrice ale moleculelor	106	309
I. Legături intermoleculare prin interacțiuni de polarizație van der Waals (forțe de coeziune). Fenomene de polarizație mutuală	120	333
J. Legătura chimică în complexii metalelor tranziționale	131	345
J.1. Generalități	131	
J.2. Teoriile legăturii chimice în complexii metalelor tranziționale.	138	
J.2.a. Metoda legăturilor de valență (M.L.V.)	138	
J.2.b. Teoria electrostatică a cimpului cristalin (T.C.C.)	141	
J.2.c. Metoda orbitalilor moleculari (M.O.M.)	146	
J.3. Reacții ale complexilor	148	
K. Aspecte energetice ale legăturii chimice	149	362
K.1. Energia în rețelele cristaline ionice	149	
K.2. Energia legăturii covalente	156	
K.2.a. M.L.V.	156	
K.2.b. M.O.M.	161	
K.3. Energia legăturii și asimetria învelișului electronic al moleculelor	163	
K.4. Energii ale proceselor fizice	164	
Tabelul 24. RELĂȚII DE CALCUL		388
Tabele anexă		407
BIBLIOGRAFIE		426
Cuprinsul		429